ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

15. BAND, HEFT 4/5

MIT 28 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Seite

W. Steiner, Über den Dreierstossprozess. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 11. 31) 249

O. Hassel und *H. Kringstad*, Kristallbau von Tetrahalogeniden leichterer Elemente. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 31) 274

J. H. de Boer, Adsorption und Oberflächenreaktion von Alizarin an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenid-Schichten. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 11. 31) 281

J. H. de Boer, Oberflächenbestimmung und Adsorption an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 11. 31) 300

H. Ley und *B. Arends*, Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen in verschiedenen Wertigkeitsstufen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 11. 31) 311

Eduard Hertel, Zur Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Bildung des Chlorwasserstoffs. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 11. 31) 325

H. Ekstein und *M. Polanyi*, Bemerkung über den Mechanismus der Reaktion $J_2 + H_2 \rightarrow 2JH$ und über analoge Vorgänge an Grenzflächen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 10. 31) 334

Hans v. Euler und *Harry Hellström*, Raman-Spektren von Carotinoiden. (Eingegangen am 23. 11. 31) 342

Carl Wagner, Zur Deutung des elektrolytischen Stromleitungsanteils in Amalgamen und anderen Legierungen. (Eingegangen am 12. 11. 31) 347

Ingeburg Rohde und *Eckhart Vogt*, Der thermische Farbwechsel von Kobaltochlorid gelöst in Pyridin. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 31) 353

Heinrich Hauptmann und *Jiří Novák*, Gitterkonstanten einiger Verbindungen vom Spinelltypus. (Eingegangen am 27. 11. 31) 365

O. Hassel und *E. Næshagen*, Notiz über die elektrischen Momente einiger Cyclohexanderivate. (Eingegangen am 30. 11. 31) 373

W. Graffunder und *Erich Heymann*, Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Eisenpentacarbonyl. (Eingegangen am 8. 12. 31) 377

Otto Manfred, Plastizierung und ihre Gesetzmässigkeit. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 12. 31) 383

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Kurt Mendelssohn und *Franz Simon*, Über den Energieinhalt des Bleies in der Nähe des Sprungpunktes der Supraleitfähigkeit. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 31.)

P. Harteck und *F. Oppenheimer*, Die Xenonlampe, eine Lichtquelle für äusserstes Ultraviolett. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 12. 31.)

Irmgard Damaschun, Der Raman-Effekt in organischen Komplexen, insbesondere Koordinationsverbindungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 31.)

J. M. Bijvoet und *A. Karssen*, Zur Kristallstruktur des Lithiumhydrids. (Eingegangen am 15. 12. 31.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über den Dreierstossprozess.

Von

W. Steiner.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 31.)

1. Einleitung. 2. Berechnung der Zahl der Dreierstösse. 3. Bildung des Atompaares und der Durchmesser für die Valenzwechselwirkung. 4. Die Lebensdauer des Atompaares. 5. Der Durchmesser für die Energieübertragung. 6. Der Dreierstoss mit drei Wasserstoffatomen. 7. Die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome. 8. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Für die Vereinigungsreaktion zweier Atome zu einem Molekül wurde bereits im Jahre 1898 — meist wenig beachtet — von Boltzmann[1]) in seiner Gastheorie der folgende Mechanismus vorgeschlagen. Bei dem Zusammenstoss zweier Atome kommt es nur dann zur Bildung eines stabilen Moleküls, wenn die freiwerdende Vereinigungswärme während der Stossdauer abgeführt wird, sei es durch Ausstrahlung oder durch die Gegenwart eines dritten Stosspartners, der die Energie aufnehmen kann. Erfolgt die Vereinigung nur auf dem zweiten Wege, so hat man es mit einem sogenannten Dreierstossprozess zu tun. Die Geschwindigkeit der Dreierstossreaktion in Abhängigkeit von den spezifischen Atom- und Moleküldaten wurde unabhängig von Boltzmanns Deutungsversuch im Jahre 1922 von Herzfeld[2]) im Anschluss an reaktionskinetische Überlegungen von Polanyi durchgerechnet.

Ein besonders aktuelles Interesse bekamen diese Überlegungen, als es nach der Entdeckung des aktiven Wasserstoffs durch Wood[3]) gelang, mit Wasserstoffatomen chemisch zu experimentieren und so eine derartige Vereinigungsreaktion ($H + H \rightarrow H_2$) in möglichst einfacher Weise zu beobachten. Bonhoeffer[4]) hat bei seinen Untersuchungen über den aktiven Wasserstoff die Lebensdauer der Wasserstoffatome mit einer chemischen Methode grössenordnungsmässig bestimmt und als erster ihre lange Lebensdauer mit der Dreierstoss-

[1]) Boltzmann, Gastheorie, Bd. II, S. 186. 1898. [2]) K. F. Herzfeld, Z. Physik 8, 132. 1922. [3]) Wood, Phil. Mag. (6) 42, 729. 1921. 44, 538. 1922. [4]) K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. 113, 199. 1924.

theorie in Verbindung gebracht und mit ihr in Übereinstimmung gefunden.

In ihrer Begründung wenigstens erhielt die Dreierstosstheorie eine wesentliche Modifikation durch die quantentheoretischen Überlegungen von Born und Franck[1]). Das Resultat, dass für die Bildung eines stabilen Moleküls der Stoss mit einem dritten Partner erforderlich ist, bleibt zwar dasselbe, aber der Grund hierfür ist ein anderer. Ein Molekül kann, ohne zu zerfallen, sehr wohl grössere Energien aufnehmen als die Dissoziationsenergie, sofern die zugehörigen Zustände gequantelt sind. Die Energie eines stossenden Atompaares (von den beiden Autoren „Quasimolekül" genannt) ist aber ungequantelt, letzteres also instabil. Es bedarf zur Überführung in einen gequantelten und damit stabilen Zustand der Abfuhr einer kleineren oder grösseren Energie (die viel kleiner als die Dissoziationsenergie sein kann) durch ein drittes Partikel, das während der Stossdauer der beiden Atome zugegen ist und die Energie als gequantelte innere und ungequantelte kinetische Energie übernehmen kann.

Die experimentellen Erfahrungen über den Dreierstossprozess vermehrten sich durch die Untersuchungen von Bodenstein[2]) und seinen Mitarbeitern[2]) über die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome. Sie wird durch den Vergleich der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen im Licht und im Dunkel ermittelt, liegt in der Grössenordnung der Dreierstossreaktion und zeigt die geforderte Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Der Einfluss von Fremdgaszusätzen, der die Energieabgabe bestimmt, zeigt Effekte, die sich in einer gewissen Analogie zu der Energieübertragung bei der Auslöschung der Fluorescenz durch Fremdgase erwarten lassen. Anschliessend wurden von verschiedenen Seiten Beobachtungen über die Grössenordnung der Atomvereinigungsreaktionen mitgeteilt.

Bei diesem Stand der Dinge erschien es wünschenswert, eine einfache Atomreaktion möglichst genau und unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen (Druckgebiet und Prozentgehalt an Atomen) durchzumessen. Um sich des zu erwartenden trimolekularen Verlaufs der Vereinigungsreaktion zu vergewissern, erschien am einfachsten und experimentell am leichtesten zugänglich die Messung der Vereinigungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome. Diese Aufgabe

[1]) M. Born und J. Franck, Z. Physik **31**, 411. 1925. [2]) M. Bodenstein, Ber. Berl. Akad. **1926**, 104. W. Jost und G. Jung, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 83. 1929. W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929.

wurde dann auch fast gleichzeitig von verschiedenen Seiten in Angriff genommen.

Der erste Versuch von BAY und STEINER[1]), die zur Konzentrationsmessung der Wasserstoffatome den Diffusionsspalt nach WREDE[2]) benutzten, führte nur wieder zur Ermittlung der Grössenordnung der Reaktion in Übereinstimmung mit den Angaben von BONHOEFFER. Die starr eingebauten Diffusionsspalte gestatten nämlich nur an wenigen Stellen des Vereinigungsrohres, in dem das strömende Gasgemisch von H und H_2 miteinander reagiert, eine Messung auszuführen. Das genügt aber nicht für die genaue Ermittlung der Vereinigungsgeschwindigkeit.

Die beiden folgenden Arbeiten von SMALLWOOD[3]) einerseits und von WARTENBERG und SCHULTZE[4]) andererseits, benutzen zur Konzentrationsmessung ein Metallcalorimeter und haben mit einer durch diese Methode bedingten Schwierigkeit zu kämpfen. An einem derartigen Calorimeter findet eine vollständige Vereinigung der Atome statt, und somit bei einigermassen atomhaltigem aktivem Wasserstoff an der Messstelle ein sehr erhebliches Konzentrationsgefälle. Damit ist eine starke Diffusion verbunden, die so gross ist und den gesuchten Effekt so sehr überlagert, dass eine brauchbare Auswertung der Messkurven zur Ermittlung der Vereinigungsgeschwindigkeit nicht möglich war.

Bei den bisher angeführten Arbeiten wird der Wasserstoff durch eine elektrische Entladung nach WOOD bei Gasladungen zwischen 0·1 und 1 mm aktiviert. Die katalytische Wirkung der Wand wurde durch Wasserdampfzusatz oder durch Bestreichen der Wand mit öliger Phosphorsäure verhindert.

In ganz anderer Weise wird die Aktivierung erreicht bei den Versuchen von SENFTLEBEN und RIECHEMEIER[5]): nämlich auf optischem Wege über angeregte Hg-Atome, die durch Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie in ein Gemisch von etwa 100 mm H_2 und $^1/_{1000}$ mm Hg entstehen und den Wasserstoff dissoziieren. Die Konzentration wird durch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit nach der Methode von SCHLEIERMACHER gemessen. Der Vorteil der Methode ist, dass bei dem relativ hohen Gasdruck Wandwirkungen ausgeschaltet sind, der erhebliche Nachteil aber, dass man nur sehr kleine Atomprozente erhält (etwa

[1]) Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 146. 1929. [2]) E. WREDE, Z. Physik **54**, 53. 1929. [3]) H. M. SMALLWOOD, J. Am. chem. Soc. **51**, 1985. 1929. [4]) H. v. WARTENBERG und G. SCHULTZE, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 261. 1930. [5]) H. SENFTLEBEN und O. RIECHEMEIER, Ann. Physik (5) **6**, 105. 1930.

$2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ %) und damit nur den allerletzten Teil der Vereinigungskurve ermittelt, der in keiner Weise mehr charakteristisch ist. Wenn die Methode zur Bestimmung der Grössenordnung der Vereinigungsgeschwindigkeit durchaus geeignet ist, so erscheinen doch die weit darüber hinausgehenden Schlüsse der beiden Verfasser über die verschiedene Wirksamkeit von Atom und Molekül als dritten Stosspartner aus dem obigen Grunde nicht berechtigt zu sein. Diese Folgerungen sind auch theoretisch wenig wahrscheinlich und stehen im Widerspruch zu den gleich zu erwähnenden Ergebnissen der Arbeit von STEINER und WICKE[1]).

Schliesslich sei noch auf Versuche von HAVLIČEK[2]) hingewiesen, der Wasserstoff bei Atmosphärendruck im Lichtbogen aktiviert, die Atomkonzentration calorimetrisch misst und, von allen anderen Autoren abweichend, eine monomolekulare Vereinigungsgeschwindigkeit findet. Seine bisher veröffentlichten Versuchsergebnisse vermögen diese Diskrepanz nicht zu erklären.

Durch Kombination der Methode der Diffusionsspalte mit einer optischen Methode, die früher zusammen mit BAY[3]) angegeben wurde, ist es mir nun kürzlich in Gemeinschaft mit WICKE[1]) gelungen, die Wasserstoffatomvereinigung über ein sehr ausgedehntes Gebiet von Atomprozenten und über ein gewisses Druckgebiet hinweg mit hinreichender Genauigkeit zu messen.

Es wurde die Vereinigungsgeschwindigkeit gemessen:

im Druckgebiet von	0·35 mm	von	80	bis	35 %	an Atomen
,, ,, ,,	0·50 ,,	,,	60	,,	30 %	,, ,,
,, ,, ,,	0·70 ,,	,,	40	,,	15 %	,, ,,

Alle Kurven ergaben übereinstimmend einen trimolekularen Verlauf der Reaktion. Die Reaktionskonstante, die stückweise aus den Kurven berechnet wurde, ist im Mittel[1]):

$$k = 9 \pm 2 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm^6\ sec^{-1}}. \tag{1}$$

Besonders charakteristisch für den Reaktionsverlauf ist es, dass nur die Dreierstösse mit einem Molekül als drittem Partner mit der

[1]) W. STEINER und F. W. WICKE, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 817. 1931. Die Arbeit enthält einige Druckfehler, die hier richtiggestellt seien: S. 817 und 830: Die Dimension von k und k' ist falsch angegeben; es muss heissen $\mathrm{cm^6\ sec^{-1}}$. S. 818: $c = c(z)$. Tabellen 1, 2, 4 bis 9: $\mathrm{m/sec^1}$ statt $\mathrm{m/sec^{-1}}$. [2]) HAVLIČEK, Helv. phys. Acta 3, 163. 1930. [3]) Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) 3, 149. 1929.

angegebenen Geschwindigkeitskonstante wirksam sind. Dies zeigt sich qualitativ bereits in der Gestalt der Kurven, die bei grossen Atomprozenten konkav zur Zeitachse verlaufen, während die normale trimolekulare Reaktion konvex verlaufen würde, bei kleinen Atomprozenten sind die Kurven dann auch konvex. Man hat also die typischen Kurven einer Autokatalyse, was eben zeigt, dass die in der Reaktion entstehenden Wasserstoffmoleküle beim Dreierstoss erheblich wirksamer sind als die Wasserstoffatome. Dies wird auch durch die genauere Durchrechnung bestätigt [vgl. STEINER und WICKE[1])]. Aus den bisherigen Versuchen lässt sich der Wert der Reaktionskonstante k' für den Fall, dass nur Wasserstoffatome als dritte Stosspartner vorhanden sind, leider nicht genau angeben. Man kann nur die obere Grenze abschätzen. Da nämlich k unter der Annahme der Unwirksamkeit der H-Atome sich am besten als konstant erweist, kann man fragen, wie gross k' höchstens sein darf, ohne dass sein Einfluss sich bemerkbar macht. Diese Forderung ist erfüllt, wenn

$$k' < 9 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm}^6\ \mathrm{sec}^{-1}. \qquad (2)$$

Die Wirksamkeit eines Dreierstosses mit einem Wasserstoffatom ist also wenigstens um eine Grössenordnung, möglicherweise aber in noch viel höherem Masse, kleiner als die mit einem Wasserstoffmolekül. Über den genaueren Wert hoffe ich durch Versuche entscheiden zu können, bei denen die Atomprozente möglichst weit an ein reines Atomgas herangetrieben werden müssen.

Eine ausführliche theoretische Diskussion der obigen Resultate war in der angegebenen Arbeit aus Raummangel nicht möglich. Sie soll daher in den folgenden Bemerkungen nachgeholt werden.

2. Berechnung der Zahl der Dreierstösse.

Es soll zunächst die Zahl der Dreierstösse Z_3 pro Kubikzentimeter und Sekunde berechnet werden. Hierzu zerlegt man im Anschluss an BOLTZMANN[2]) und die Berechnungen von HERZFELD[3]) und TOLMAN[4]) den eigentlichen Dreierstossprozess in die beiden folgenden Teilprozesse:

1. Bildung eines Atompaares oder Quasimoleküls,

2. Stabilisierung des Atompaares durch Energieabgabe während seiner Lebensdauer τ im Stoss mit einem dritten Partner an diesen.

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 252. [2]) BOLTZMANN, Gastheorie, Bd. II, S. 186. 1898. [3]) K. F. HERZFELD, Z. Physik 8, 132. 1922. [4]) TOLMAN, Statistical mechanics, S. 245 bis 297, New York 1927.

Zur Berechnung führen wir die folgenden Grössen ein:

σ_{AA} = Stossdurchmesser für das Atompaar,

σ_{AM} = Durchmesser für die Energieübertragung vom Atompaar auf den dritten Stosspartner,

$\bar{\tau}$ = mittlere Lebensdauer des Atompaares.

Diese Art der Zerlegung bedeutet besonders vom Standpunkt unserer quantenmechanischen Kenntnis über die Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen nur eine sehr grobe Annäherung an die wirklichen Verhältnisse. Sie enthält vor allem die Voraussetzung, dass das Atompaar als ein einigermassen abgeschlossenes Gebilde durch Wechselwirkung mit dem dritten Stosspartner nicht merklich gestört wird. Unter welchen Verhältnissen und in welchen Fällen diese Voraussetzung erfüllt ist, wird weiter unten noch ausführlich zu besprechen sein.

Die unter 1. und 2. genannten Prozesse kann man nun mit der obigen Einschränkung durch bekannte, vor kurzem entdeckte, spezifisch quantenmechanische Effekte unmittelbar oder in Analogie dazu beschreiben. Die Bildung des Atompaares erfolgt gemäss den Wechselwirkungen der homöopolaren Valenzkräfte, wie sie besonders für Wasserstoffatome von Heitler und London[1]) und später von Sugiura[2]) berechnet wurden. Für die Energieübertragung wird man die mit unserem Fall wenigstens verwandten Fälle der Energieübertragung zwischen gequantelten Systemen heranziehen können, die von Kallmann und London[3]) und von Morse und Stückelberg[4]) wellenmechanisch berechnet wurden. Die aus diesen Kenntnissen hervorgehenden Gesichtspunkte sollen in prinzipieller, aber nur qualitativer Weise bei den folgenden Überlegungen berücksichtigt werden. Sie werden für die Berechnung der Grössen σ_{AA}, σ_{AM} und $\bar{\tau}$ gegenüber der bisherigen Berechnungsweise gewisse allgemeingültige Abänderungen liefern.

Wir ermitteln zunächst die Zahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde sich bildenden Atompaare. Sie ist gleich der bimolekularen Stosszahl Z_{AA} zwischen den Atomen, deren Konzentration in Mol/cm³ durch $[c_A]$ gegeben sei. Es ist

[1]) W. Heitler und F. London, Z. Physik **44**, 455. 1927. [2]) Sugiura, Z. Physik **45**, 484. 1927. [3]) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 220. 1929. [4]) P. M. Morse und E. C. G. Stückelberg, Ann. Physik (5) **9**, 579. 1931.

$$Z_{AA} = \sqrt{2\pi}\, N_L^2 \sigma_{AA}^2 \left(\frac{RT}{\mu}\right)^{1/2} [c_A]^2 \tag{3}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

reduzierte Masse der beiden stossenden Partikel für ein Mol; also in unserem Fall mit M = Atomgewicht des Wasserstoffs: $m_1 = m_2 = M$ erhält man $\mu = \frac{M}{2}$ und

$$Z_{AA} = \sqrt{2\pi}\, N_L^2 \sigma_{AA}^2 \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} [c_A]^2. \tag{4}$$

Führt man die mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$ des Atompaares ein, so wird wegen

$$\frac{d[c_{AA}]}{dt} = \frac{Z_{AA}}{N_L}$$

die stationäre Konzentration

$$[c_{AA}]' = \frac{Z_{AA}}{N_L} \cdot \bar{\tau} = \sqrt{2\pi}\, N_L \sigma_{AA}^2 \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} [c_A]^2 \bar{\tau}. \tag{5}$$

Die Zahl der Dreierstösse erhalten wir nun, wenn wir die Anzahl der Stösse zwischen den Atompaaren und dem dritten Stosspartner, es sei ein Wasserstoffmolekül, deren Konzentration $[c_M]$ ist, berechnen. Man erhält wieder mit der bimolekularen Stosszahl

$$Z_3 = 2\sqrt{2\pi}\, N_L^2 \sigma_{AM}^2 \left(\frac{RT}{\mu'}\right)^{1/2} [c_{AA}]' [c_M] \tag{6}$$

$$\mu' = \frac{4M^2}{4M} = M$$

es wird mit Einsetzen von (3)

$$Z_3 = 4\pi N_L^3 \frac{RT}{(\mu\mu')^{1/2}} \sigma_{AA}^2 \sigma_{AM}^2 \bar{\tau} [c_A]^2 [c_M]^{1)} \tag{7}$$

und mit Einsetzung von (5)

$$Z_3 = \frac{8\pi}{\sqrt{2}} N_L^3 \frac{RT}{M} \sigma_{AA}^2 \sigma_{AM}^2 \bar{\tau} [c_A]^2 [c_M]. \tag{7a}$$

Ist der dritte Partner ein Atom, so wird wegen

$$\mu' = \frac{2M^2}{3M} = \frac{2}{3} M$$

---

[1]) Vgl. Formel (15) auf S. 261.

und mit dem Energieübertragungsdurchmesser σ_{A^2A}

$$Z_3' = \frac{8\pi}{\sqrt{2}} N_L^3 \sqrt{1{\cdot}5} \frac{RT}{M} \sigma_{AA}^2 \sigma_{A^2A}^2 \bar{\tau} [c_A]^3. \tag{8}$$

Wegen

$$\frac{d[c_M]}{dt} = k[c_A]^2[c_M]$$

ergeben sich schliesslich die Konstanten zu

$$k = \frac{8\pi}{\sqrt{2}} N_L^2 \frac{RT}{M} \sigma_{AA}^2 \sigma_{AM}^2 \bar{\tau} \tag{9}$$

und

$$k' = \frac{8\pi}{\sqrt{2}} N_L^2 \sqrt{1{\cdot}5} \frac{RT}{M} \sigma_{AA}^2 \sigma_{A^2A}^2 \bar{\tau} \tag{10}$$

für $T = 300°$ wird $RT = 2{\cdot}5 \cdot 10^{10}$ Erg, also mit $M = 1$

$$k = 1{\cdot}6 \cdot 10^{59} \sigma_{AA}^2 \sigma_{AM}^2 \bar{\tau} \tag{9a}$$

und

$$k' = 1{\cdot}9 \cdot 10^{59} \sigma_{AA}^2 \sigma_{A^2A}^2 \bar{\tau}. \tag{10a}$$

Der Wert der Konstanten ist also im wesentlichen bestimmt durch die Grössen σ_{AA}, σ_{AM}, σ_{A^2A} und $\bar{\tau}$. Für die Abschätzung dieser Grössen, die gleich im einzelnen durchgeführt werden soll, wird, wie schon erwähnt, von zwei verschiedenen Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen atomaren und molekularen Gebilden Gebrauch gemacht, die erst durch die Quantenmechanik entdeckt wurden, und zwar

1. von der homöopolaren Wechselwirkung[1]),
2. von der Energieübertragung[2]).

3. Bildung des Atompaares und die Grösse von σ_{AA}.

Wir greifen zwei Atome unseres Gases heraus und nehmen an, dass zwischen ihnen eine Zentralkraft wirksam ist, deren Potential durch $V(r)$ gegeben sei, wo r den Abstand der beiden Atommittelpunkte bedeutet. $V(r)$ sei so beschaffen, dass es für $r = r_0$ einen Wert $V(r_0) = V_{\min}$ gibt. Nur unter dieser Voraussetzung ist eine Bindung zwischen den beiden Atomen möglich. $V(r)$ sei so gewählt, dass $V(r) \to 0$ für $r \to \infty$.

Für die Relativbewegung der beiden Atome mit der reduzierten Masse μ gilt dann die SCHRÖDINGERsche Differentialgleichung:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - V(r))\psi = 0. \tag{11}$$

[1]) W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. SUGIURA, Z. Physik **45**, 484. 1927. [2]) H. KALLMANN und F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 220. 1929. P. M. MORSE und E. C. G. STÜCKELBERG, Ann. Physik (5) **9**, 579. 1931.

Man erhält zwei ganz verschiedene Arten von Lösungen, je nachdem die Gesamtenergie des Systems $E < 0$ oder $E > 0$ ist[1]).

Ist $E < 0$, also bei der gewählten Normierung von $V(r)$ kleiner als die Arbeit, die nötig ist, um die beiden Atome völlig voneinander zu trennen, so erhält man eine diskrete Folge von Eigenwerten und Energiezuständen E_n. Die Differentialgleichung beschreibt die Bewegung des rotierenden Oszillators, den man als das angenäherte Modell eines Moleküls betrachten kann. Unsere beiden Atome bilden also ein stabiles Molekül.

Ist dagegen $E > 0$, so gibt es nur eine kontinuierliche Folge von Energiezuständen. Ihnen entspricht eine kometenartige Bewegung der beiden Atome umeinander herum. Da es zu einem Zusammenstoss zweier Atome nur dann kommt, wenn sie eine endliche Relativgeschwindigkeit aufeinander zu haben auch für $r \to \infty$, so ist für zwei stossende Atome stets $E > 0$ und die Gruppen der hierzu gehörigen Lösungen von (11) beschreiben also das Verhalten unseres Atompaares.

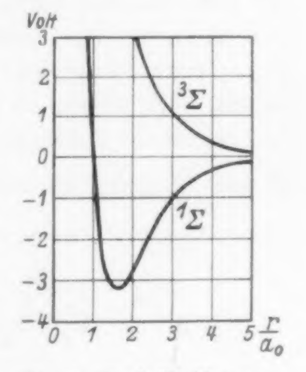


Fig. 1. Nach W. HEITLER, Z. Physik **31**, 185. 1930.
$\frac{r}{a_0}$ = Kernabstand in Einheiten des Radius der 1. BOHRschen Wassserstoffbahn a_0.

Vom Standpunkt der SCHRÖDINGER-Gleichung unterscheidet sich das stabile Molekül vom instabilen Atompaar nur durch den Wert von E und es müsste ein Übergang vom Atompaar zum Molekül möglich sein, wenn eine Änderung von E durch Energieabgabe an einen dritten Partner möglich ist, solange das Atompaar existiert.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Prozess zu erwarten ist, hängt also einmal davon ab, wie das Atompaar zu definieren und seine Existenzdauer festzulegen ist, und zweitens davon, wie die Energieübertragung erfolgt.

Zur genaueren Definition des Atompaares bedarf es der Kenntnis der Funktion $V(r)$. Diese ist im Prinzip durch die HEITLER-LONDONsche Theorie der homöopolaren Valenz bekannt und für den Fall der Wasserstoffatome insbesondere mit gewisser Annäherung berechnet worden.

[1]) A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Erg.-Bd., S. 24. 1929.

Wir legen daher für die weitere Diskussion die nach der Berechnung von Heitler und London gegebene graphische Darstellung der Wechselwirkungskräfte zugrunde (Fig. 1). Wie bekannt, können die beiden Wasserstoffatome auf zwei verschiedene Weisen miteinander in Wechselwirkung treten, gemäss der Kurve $^3\Sigma$ und $^1\Sigma$; da die erstere nur eine Abstossung liefert und nicht zur Molekülbildung führt, beschäftigt uns hier nur die letztere.

Zwei Atome bilden dann ein Atompaar, wenn sie sich im Stossakt befinden, wenn also eine merkliche Wechselwirkung zwischen ihnen besteht. Den Abstand zweier Atome bei beginnender Wechselwirkung haben wir oben formal mit σ_{AA} eingeführt. Seine Grösse lässt sich aus Fig. 1 abschätzen. Hierzu bedarf es nur noch einer Festsetzung darüber, wann wir von einer Wechselwirkung reden wollen, da ja prinzipiell auch für sehr grosse r eine, wenn auch sehr kleine, Wechselwirkung besteht. Wir wollen aber erst dann von einer Wechselwirkung sprechen, wenn die Anziehungs- bzw. Abstossungsenergie auf den Kurven $^1\Sigma$ und $^3\Sigma$ gleich der mittleren kinetischen Relativenergie $\overline{\frac{\mu}{2}V^2}$ der beiden Atome in bezug auf die Kernverbindungslinie ist. Diese ist[1])

$$\left.\begin{aligned}\overline{\frac{\mu}{2}V^2} &= \frac{1}{Z}\int_0^\infty \frac{\mu}{2}V^2 dZ = \frac{1}{Z}\int_0^\infty \frac{\mu}{2}V^2 Z \frac{\mu}{RT} e^{-\frac{\mu V^2}{2RT}} V dV \\ \overline{\frac{\mu}{2}V^2} &= \mu\frac{\mu}{2RT}\int_0^\infty e^{-\frac{\mu}{2RT}V^2} V^3 dV = \frac{\mu}{2}\,\frac{2RT}{\mu} = RT.\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

In unserem Falle ist

$$RT = 6 \cdot 10^2 \text{ cal} = 0{\cdot}6 \text{ kcal}.$$

Wir werden also die beiden Atome dann als im Stoss befindlich betrachten, wenn ihre Wechselwirkungsenergie $\sim$ 0·6 kcal beträgt. Den zugehörigen Kernabstand und damit den Wert von σ_{AA} könnten wir an der Fig. 1 ablesen.

Wir nehmen aber statt dessen die mit grösserer Näherung berechnete Kurve von Sugiura. Da aber auch diese Kurve noch eine sehr grobe Näherung ist, wollen wir noch zum Vergleich die nach der Formel von Morse[2]) aus den spektroskopischen Daten des Wasser-

---

[1]) Tolman, loc. cit., S. 67 bis 70. [2]) P. M. Morse, Physic. Rev. **34**, 57. 1929. Vgl. auch H. Eyring und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 279. 1931.

stoffmoleküls berechnete Kurve für $V(r)$ hinzunehmen und für beide Kurven den Wert von σ_{AA} ablesen (Fig. 2). Für den Wert von 0·6 kcal lässt sich die Abschätzung auf der Kurve von SUGIURA nur ziemlich grob durchführen, da für diesen kleinen Wert die Kurve nicht mehr genau angegeben ist. Für die Kurve von MORSE kann man σ_{AA} verhältnismässig einfach berechnen. Es ist

$$V(r) = D(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}). \tag{13}$$

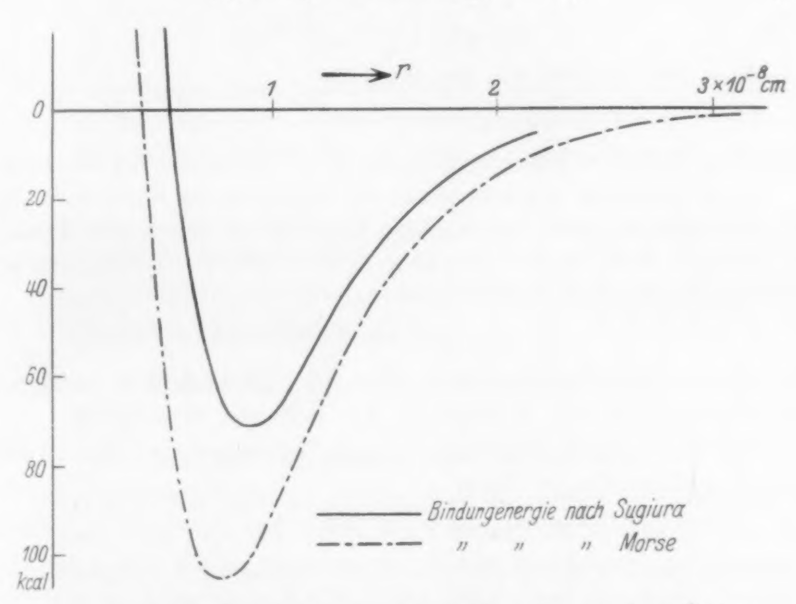


Fig. 2. Nach EYRING und POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 297. 1931. (Der Wert von $V(r)_{\min}$ bezieht sich auf Dissoziationswärme + Nullpunktsenergie.)

Für Wasserstoff erhält man aus den Bandenspektren die folgenden Werte:

$$D \text{ (Dissoziationswärme + Nullpunktsenergie)} = 39132 \text{ cm}^{-1}$$

$$a = 0{\cdot}2454\sqrt{\mu b''} = 2{\cdot}09 \text{ cm}^{-1}$$

mit dem Wert für die Anharmonizitätskonstante

$$b'' = 144{\cdot}4 \text{ cm}^{-1},$$

r ist in ÅNGSTRÖM-Einheiten zu zählen und es ist

$$r_0 = 0{\cdot}75 \text{ Å}.$$

Für grosse Werte von $(r - r_0)$ braucht man nur das zweite Glied von (13) zu berücksichtigen. Da die Wechselwirkung bei 0·6 kcal $\sim$ 210 cm^{-1} beginnen soll, muss

$$-2{\cdot}1 \cdot 10^2 = -3{\cdot}9 \cdot 10^4 \cdot 2 e^{-2{\cdot}1(r-r_0)},$$

also

$$e^{-2{\cdot}1(r-r_0)} = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$$

sein. Aus den Tabellen für die Exponentialfunktion[1]) folgt daraus:

$$2{\cdot}1(r - r_0) = 5{\cdot}9$$

$$r_0 \sim 3{\cdot}5\,\text{Å} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Man wird also für σ_{AA} den Wert

$$\sigma_{AA} = 2{\cdot}5 \text{ bis } 3{\cdot}5\ \text{cm}^{-8}$$

wählen, je nachdem man die SUGIURA- oder die MORSE-Kurve nimmt.

Diese natürlich nur sehr genäherte Abschätzung findet aber eine von der Theorie ganz unabhängige Bestätigung durch die Messung der inneren Reibung des atomaren Wasserstoffs[2]). Aus der inneren Reibung berechnet sich der Wert

$$\sigma_{AA} = 2{\cdot}2 \text{ bis } 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Dieser Spielraum ist bedingt durch die Unsicherheit in der Grösse der SUTHERLANDschen Konstanten für atomaren Wasserstoff.

Die theoretische Abschätzung lässt zusammen mit dem experimentellen Ergebnis den Wert

$$\sigma_{AA} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{14}$$

am wahrscheinlichsten erscheinen. Doch wollen wir im folgenden aus später angegebenen Gründen auch noch mit dem Wert

$$\sigma_{AA} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

weiterrechnen.

Da, wie oben erwähnt, die Wasserstoffatome in zwei verschiedenen Weisen miteinander wechselwirken können, führt nicht jeder der mit σ_{AA} berechneten Stösse zur Molekülbildung. Es ist daher diese Zahl noch mit Berücksichtigung der statistischen Gewichte g zu reduzieren.

Entstehen durch die Zusammenführung zweier Atome verschiedene Molekülterme, wobei auch die Abstossungsterme mitzuzählen sind, so müssen sich die Wahrscheinlichkeiten für die Entstehung der verschiedenen Terme beim Stoss verhalten wie die statistischen Ge-

[1]) JAHNKE und EMDEN, Funktionentafeln, S. 6, Leipzig 1923. [2]) P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 98. 1928.

wichte der entstehenden Terme. Erhält man also aus zwei Atomen insgesamt n Terme mit den statistischen Gewichten $g_1, g_2 \ldots g_n$ und führt z. B. nur der Term 1 zur Bildung des Moleküls, so ist nur der Bruchteil $\frac{g_1}{\sum_i g_i}$ aller Stösse wirksam. Bei einem Molekül ist $g = 2\Omega + 1$ (Ω = Komponente des Gesamtdrehimpulses des Moleküls in Richtung der Kernverbindung), also

$$\frac{g_1}{\sum_i g_i} = \frac{2\,\Omega_1 + 1}{\sum_i 2\,\Omega_i + 1}. \tag{15a}$$

Für die beiden Wasserstoffterme ist $\Omega = S$, weil $\Lambda = 0$, man hat daher die statistischen Gewichte $g = 1$ ($\Omega = S = 0$) für den $^1\Sigma$-Term und $g = 3$ ($\Omega = S = 1$) für den $^3\Sigma$-Term. Unsere Stosszahl ist also noch mit

$$\frac{g_1}{g_1 + g_2} = \frac{1}{4}$$

zu multiplizieren.

Allgemein erhält man entsprechend dieser Überlegung für die Zahl der wirksamen Dreierstösse:

$$Z_3^* = 4\,\pi\,N_L^3\,\frac{R\,T}{(\mu\,\mu')^{1/2}}\,\frac{g_1}{\sum_i g_i}\,\sigma_{AA}^2\,\sigma_{AM}^2\,\bar{\tau}\,[c_A]^2\,[c_M]. \tag{15}$$

4. Die Lebensdauer des Atompaares.

Es soll zunächst gezeigt werden, dass die übliche Abschätzung der Lebensdauer versagt und daher einer sinngemässen Abänderung bedarf, wenn die Kräfte zwischen den Teilen des kurzlebigen Gebildes die homöopolaren Valenzkräfte oder Kräfte von ähnlicher Grössenordnung sind.

Bei der gröbsten Abschätzung setzt man für die mittlere Lebensdauer τ:

$$\tau = \frac{\text{Bahndurchmesser}}{\text{mittlere thermische Relativgeschw.}} = \frac{10^{-8}}{10^5} = 10^{-13}.$$

Eine genauere Überlegung gibt Tolman[1]) an. Er betrachtet die stossenden Gebilde als starre Kugeln mit einem bestimmten Durchmesser s. Um diesen herum existiert noch ein gewisses Gebiet von der Länge δ. Befinden sich die beiden stossenden Gebilde noch innerhalb δ, so findet noch Wechselwirkung statt. Betrachtet man das eine Teilchen in Ruhe und das andere darauf zubewegt, so wird der Stoss beim Abstand $s + \delta$ beginnen, bei s erfolgt Abstossung und bei $s + \delta$

[1]) Tolman, loc. cit., S. 246.

ist der Stoss wieder beendet. Es wird also das Gebiet 2δ durchlaufen, und zwar nach TOLMAN mit der thermischen Relativgeschwindigkeit in Richtung der Verbindung der Zentren. Es ist daher

$$\tau = \frac{2\delta}{V} \quad \bar{\tau} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{2\delta}{V}\,dZ,$$

$$\bar{\tau} = \delta\sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT}}. \tag{16}$$

Der Wert für δ ergibt sich aus der Fig. 2 zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm (SUGIURA) bzw. $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ cm (MORSE), und man erhält mit $\mu = \frac{M}{2} = \frac{1}{2}$ und $RT = 2{\cdot}5 \cdot 10^{10}$ Erg:

$$\bar{\tau} \sim 2 \cdot 10^{-13} \quad \text{bzw.} \quad \tau \sim 3 \cdot 10^{-13}.$$

Bei dieser Art der Berechnung wird aber nicht berücksichtigt, dass die beiden Atome unter der Wirkung der homöopolaren Valenzkräfte mit wesentlich grösserer Geschwindigkeit aufeinander zustürzen, als der mittleren thermischen Relativgeschwindigkeit entspricht. Ist daher die Wechselwirkung von der Grösse der Valenzkräfte, so ist für die Berechnung von τ die mittlere thermische Relativgeschwindigkeit überhaupt nicht entscheidend.

Zur Bestimmung der wirklichen Geschwindigkeit v lesen wir aus der Fig. 2 den Wert von $\frac{\mu}{2} v^2$ für jede Stelle ab und bestimmen daraus v[1]). Da v im Bereich δ sich sehr stark verändert, zerlegen wir ihn in Teilbereiche, für die wir jeweils einen mittleren Wert von v wählen:

r	0·5 bis 1	1 bis 1·5	1·5 bis 2	2 bis 2·5
$\frac{\mu}{2} v^2$	60	50	18	4 kcal
	250	208	75	$16{\cdot}6 \cdot 10^{10}$ Erg
v	$31{\cdot}4 \cdot 10^5$	$29 \cdot 10^5$	$17{\cdot}4 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5$ cm/sec[1]

[1]) Streng genommen ist die Abschätzung der Geschwindigkeit v aus den Potentialkurven nicht berechtigt, da die letzteren nur für einen adiabatischen Prozess gelten. Es stellen daher die obigen Überlegungen nur einen Versuch dar, die Reaktionsmessungen über den Dreierstoss mit den gegenwärtigen theoretischen Vorstellungen in einen sinnvollen Zusammenhang zu bringen. Die Annäherung der wirklichen Reaktion durch eine adiabatisch verlaufende hat sich bereits auch für die Beschreibung der Austauschreaktionen nach LONDON, POLANYI und EYRING als brauchbar erwiesen.

Mit $\mu = \frac{M}{2}$ erhält man die angegebenen Werte von v und daraus τ' für jeden Teilbereich, der jeweils doppelt zu zählen ist $\left(\text{wegen } \frac{2\delta}{v}\right)$. Die Summierung der τ' liefert

$$\bar{\tau}_s \sim 2\text{·}5 \cdot 10^{-14} \text{ sec}, \tag{17a}$$

aus der Kurve von SUGIURA und in ähnlicher Weise aus der Kurve von MORSE

$$\bar{\tau}_m \sim 4\text{·}5 \cdot 10^{-14} \text{ sec}. \tag{17b}$$

τ ist also fast um eine Grössenordnung kleiner, als aus der Berechnung mit der thermischen Relativgeschwindigkeit folgt.

5. Der Durchmesser für die Energieübertragung.

Während die Abschätzung der Werte für σ_{AA} und τ aus der HEITLER-LONDONschen Theorie eine gewisse Sicherheit beanspruchen darf und der Wert für σ_{AA} auch ganz unabhängig davon experimentell gestützt ist, kann man für σ_{AM} eine ähnliche Abschätzung nicht durchführen. Wir werden daher unseren experimentell gefundenen Wert für k zur Berechnung von σ_{AM}, die noch als einzige Unbekannte übrigbleibt, benutzen.

Wir wollen an dieser Stelle aber erst noch die Erörterung darüber aufnehmen, ob die der Rechnung zugrunde gelegte Aufteilung des Dreierstosses in zwei Teilprozesse für ein Wasserstoffmolekül als drittem Stosspartner berechtigt ist.

Ein Wasserstoffmolekül ist ein nach aussen, in bezug auf seine Valenzkräfte völlig abgesättigtes Gebilde; zwischen zwei Wasserstoffmolekülen bestehen als Wechselwirkung nur die VAN DER WAALSschen Kräfte. Sie sind aber von ganz anderer Grössenordnung als die Valenzkräfte, das Maximum der VAN DER WAALSschen Anziehung im Abstand von $3\text{·}4 \cdot 10^{-8}$ cm der Molekülmittelpunkte beträgt nur 50 cal[1]), also $^1/_2$% der Valenzkraft zwischen zwei Wasserstoffatomen. Ein Atompaar kann man in gewisser Annäherung mit einem Wasserstoffmolekül vergleichen, es hat ebenso wie dieses, wenn auch seine Bindung im Mittel lockerer ist, einen gewissen Grad von Absättigung. Es wird daher die Wechselwirkung zwischen Atompaar und Molekül besonders dann vergleichbar sein mit der zwischen zwei Molekülen, wenn der Abstand der beiden Atome des Atompaares im Mittel kleiner ist als

[1]) K. WOHL, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 36. 1931.

der Abstand je eines Atoms vom Molekül. Unsere Voraussetzung für die Berechnung wird also dann besonders gut erfüllt sein, wenn die Energieübertragung auf grössere Entfernungen als die Valenzwechselwirkung stattfinden sollte.

Allgemein kann man sagen: Die Zerlegung des Dreierstosses in die beiden Teilprozesse der Bildung des Atompaares und der Energieübertragung ist immer dann eine berechtigte Näherung, wenn der dritte Stosspartner keine freien Valenzen besitzt, sondern ein abgesättigtes Molekül oder ein Edelgasatom ist, wenn also die Wechselwirkung zwischen Atompaar und drittem Stosspartner zu vernachlässigen ist gegenüber der Bindungskraft des Atompaares. Dagegen verlangt im allgemeinen der Fall dreier Atome jeweils eine gesonderte Betrachtung, denn in diesem Falle sind die Wechselwirkungskräfte zwischen dem Atom als drittem Stosspartner und dem Atompaar von derselben Grössenordnung wie die Kräfte zwischen den beiden hervorgehobenen Atomen des Atompaares. Die Zerlegung verliert dann im allgemeinen ihren Sinn, abgesehen von dem besonderen Fall, dass etwa durch eine Art Resonanzwirkung die Energieübertragung schon auf wesentlich grössere Entfernung stattfindet als die Valenzwechselwirkung.

Wir berechnen nun σ_{AM}. Für die Stösse mit Molekülen haben wir experimentell gefunden

$$k = 9 \cdot 10^{15},$$

andererseits erhalten wir für den theoretischen Wert, je nachdem wir ihn aus der Kurve von Sugiura oder Morse berechnen:

$$k_s = \frac{1}{4} \cdot 1{\cdot}6 \cdot 10^{59} \cdot 2{\cdot}5^2 \cdot 10^{-16}\, 2{\cdot}5 \cdot 10^{-14}\, \sigma^2_{AM}. \tag{18}$$

$$k_m = \frac{1}{4} \cdot 1{\cdot}6 \cdot 10^{59} \cdot 3{\cdot}5^2 \cdot 10^{-16}\, 4{\cdot}5 \cdot 10^{-14}\, \sigma^2_{AM}. \tag{19}$$

Gleichsetzen von k_s bzw. k_m mit k liefert die Werte:

$$\sigma_{AM} = 12{\cdot}4 \cdot 10^{-8}\text{ cm} \tag{20}$$

und

$$\sigma_{AM} = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-8}\text{ cm}. \tag{21}$$

Vergleicht man diesen Wirkungsdurchmesser für die Energieübertragung mit dem Durchmesser σ_{MM}, den man aus der inneren Reibung für Wasserstoffmoleküle erhält

$$\sigma_{MM} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-8}\text{ cm}, \tag{22}$$

so sieht man, dass der erstere ungefähr 3- bis 5mal so gross ist, der Wirkungsquerschnitt also 9- bis 25mal so gross. Ferner wird deutlich, dass die Energieübertragung auf einen grösseren Abstand hin erfolgt als die homöopolare Valenzwechselwirkung. Letzteres trifft sogar noch dann zu, wenn man $\sigma_{AA} = 3{\cdot}5\ \mathrm{cm}^{-8}$, also sehr gross gewählt hat, wodurch der Wert von σ_{AM} klein wird. Mit Rücksicht auf den Wert von σ_{AA} aus der inneren Reibung, der höchstens $2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm betragen kann, wird man aber dem hieraus ermittelten Wert von $\sigma_{AM} = 8{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ cm eine grössere Wahrscheinlichkeit beilegen müssen.

Man hat es hier offenbar mit einer Vergrösserung des Wirkungsquerschnitts zu tun, die in Analogie steht zu den Fällen der durch Resonanz vergrösserten Wirkungsquerschnitte zwischen zwei gequantelten Systemen[1]). Die Voraussetzung für das Auftreten solcher Querschnitte ist, dass in den beiden Systemen Energieübergänge möglich sind, deren Energie wenig voneinander verschieden ist, die daher in Resonanz stehen. Dass diese Voraussetzung in unserem Falle erfüllt ist, zwischen möglichen Übergängen im Atompaar und im Molekül Resonanzen auftreten können, lässt sich leicht einsehen. In der Tabelle 1 sind die aufeinanderfolgenden Schwingungszustände E_n des Wasserstoffmoleküls[2]) aufgetragen und daneben der Energieunter-

Tabelle 1.

n	E_n (Volt)	$D - E_n$ (Volt)	
		$D = 4{\cdot}34\ V$	$D = 4{\cdot}42\ V$[3])
0	0	4·34	4·42
1	0·51	3·83	3·91
2	1·00	3·34	3·42
3	1·45	2·89	2·97
4	1·88	2·46	2·54
5	2·28	2·06	2·14
6	2·65	1·69	1·77
7	3·00	1·34	1·42
8	3·31	1·03	1·11
9	3·59	0·75	0·83
10	3·84	0·50	0·58
11	4·08	0·26	0·34

[1]) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 220. 1929. P. M. Morse und E. C. G. Stückelberg, Ann. Physik (5) **9**, 579. 1931. [2]) Berechnet aus dem Kantenschema der Werner- und Lyman-Banden (die Nullpunktsenergie ist nicht berücksichtigt). Vgl. W. Weizel, Bandenspektren, S. 236 bis 238. Handb. d. Experimentalphysik, Erg.-Bd. I. 1931. [3]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1614. 1931. $D = 4{\cdot}34 \pm 0{\cdot}1$ Volt, $D = 4{\cdot}42 \pm 0{\cdot}03$ Volt.

schied zwischen der Dissoziationsgrenze und dem betreffenden Zustand $D-E_n$ für etwas verschiedene Werte von D. Diese Differenz, vermehrt um die mittlere thermische Relativenergie des Atompaares $\overline{\frac{\mu}{2} V^2} = RT$, in unserem Falle $\sim$ 0·03 Volt, gibt nun an, welche Energie das Atompaar abgeben muss, um in den Schwingungszustand E_n zu kommen. Zur Ergänzung sind in Tabelle 2 noch die ersten Rotationszustände des Moleküls eingetragen nebst dem prozentischen Anteil, mit dem diese Zustände bei 300° abs. im thermischen Gleichgewicht auftreten[1]).

Tabelle 2.

$m - \frac{1}{2}$	Energie		Anteil in % bei 300° abs.
	kcal	Volt	
0	0	0	12·5
1	0·329	0·014	64·9
2	0·985	0·043	12·1
3	1·975	0·085	9·8
4	3·30	0·143	0·46
5	4·96	0·215	0·10

Die meisten Moleküle des Gases befinden sich bei 300° abs. im nullten Schwingungszustand und im ersten Rotationszustand. Ein Übergang in den ersten Schwingungszustand und den dritten Rotationszustand würde z. B. 0·58 Volt erfordern, einen Wert, der nahe bei dem Wert von 0·58 + 0·03 = 0·61 Volt liegt, den das Atompaar abgeben muss, um in den Schwingungszustand E_{10} zu gelangen. Derartige Resonanzen lassen sich nun, wie die nähere Durchsicht der Tabellen zeigt, immer auffinden, auch wenn der Wert für D um 0·1 Volt unsicher ist, da ein Ausgleich durch die geeignete Wahl der Rotationsquanten sowohl für das energieübernehmende Molekül wie für das sich bildende Molekül möglich ist.

Für den etwas anderen Fall der Verwandlung der Vereinigungswärme zweier H-Atome in die Elektronenanregungsenergie eines Atoms hat Kaplan[2]) bereits gezeigt, dass die Luminescenzerscheinung dann besonders stark ist, wenn die Anregungsenergie A des Atoms dicht bei einem möglichen Wert $D-E_n$ liegt. Von Kallmann und London[3]) ist dieser Fall auch für die Annahme eines vergrösserten Energieübertragungsquerschnitts herangezogen worden. Freilich sagen die bis-

[1]) H. Beutler, Z. Physik **50**, 581. 1928. [2]) J. Kaplan, Physic. Rev. 31, 997. 1928. [3]) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 220. 1929.

herigen qualitativen Versuche nur etwas aus über die relative Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Resonanzschärfe, während gerade für unsere Überlegungen die Kenntnis der Absolutwerte von der grössten Wichtigkeit wäre, die zu unterscheiden gestatten würde, ob die Energieübertragung auf merklich grösserem Abstand stattfindet als die Reichweite der homöopolaren Valenzkräfte. Sollte das letztere der Fall sein, so könnten wir auch diese Beispiele, wie schon oben erwähnt, in der bisherigen Art berechnen, trotzdem der dritte Stosspartner freie Valenzen aufweist. Mit dieser Bemerkung kehren wir zum Beispiel des Dreierstosses mit drei Wasserstoffatomen zurück.

6. Der Dreierstoss mit drei Wasserstoffatomen.

Von dem zuletzt genannten Beispiel unterscheidet sich der Fall eines Wasserstoffatoms als dritter Stosspartner dadurch, dass das letztere Elektronenanregungsenergie von etwa 4·4 Volt oder kleiner nicht aufnehmen kann. Damit entfällt aber die Voraussetzung für vergrösserte Wirkungsquerschnitte der Energieübertragung und damit auch die Behandlung dieses Falles in der bisherigen Weise, da zu erwarten ist, dass $\sigma_{AA} \sim \sigma_{A^2A}$.

Trotzdem wollen wir rein formal σ_{A^2A} auch für diesen Fall berechnen. Leider gestatten die bisherigen Versuche für k' nur die Angabe der oberen Grenze. Es ist

$$k' < 9 \cdot 10^{14}.$$

Berechnet man aus (10a) analog zu (18) und (19) k'_s und k'_m, so erhält man wieder durch Gleichsetzen der experimentellen mit den theoretischen Werten die beiden folgenden Zahlen für den maximalen Wert von σ_{A^2A}:

$$\sigma_{A^2A} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{23}$$

und

$$\sigma_{A^2A} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}. \tag{24}$$

Die Versuche deuten aber darauf hin, dass der wirkliche Wert von k' noch kleiner ist, als in der Rechnung angenommen wurde, und damit auch die Werte für σ_{A^2A}. Aber selbst die maximalen Werte liegen innerhalb der Reichweite der Valenzkräfte und das bisherige Näherungsverfahren verliert für den vorliegenden Fall seinen Sinn.

Handelt es sich also, allgemein gesprochen, um Verwandlung der Energie eines Atompaares in die kinetische Energie eines Atoms mit freier Valenz, so hat man die Wechselwirkung aller drei Atome gleich-

zeitig zu untersuchen. Es ist also nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, mit der aus drei Wasserstoffatomen, die in einem bestimmten Raumgebiet eine bestimmte Zeit zusammenliegen, ein Wasserstoffmolekül und ein freies Atom hervorgehen.

Die Wechselwirkung dreier Wasserstoffatome ist zwar kürzlich im Anschluss an LONDON[1]) von EYRING und POLANYI[2]) eingehender durchgerechnet worden, doch lassen sich diese Rechnungen auf den vorliegenden Fall nicht übertragen. Bei den genannten Autoren ist nämlich ein Atompaar als Molekül dadurch ausgezeichnet, dass seine beiden Atome während der Annäherung des dritten bis auf eine Distanz von etwa 1 Å stets beieinander bleiben und viele Schwingungen gegeneinander während dieser Annäherungszeit ausführen. Unser Atompaar dagegen bleibt nur während einer Schwingung zusammen. Es wird daher besonders günstiger Konstellation bedürfen, damit es zur Molekülbildung kommt. In dieser Hinsicht wirkt noch verschärfend, dass nach den erwähnten Rechnungen die Störwirkung eines dritten Atoms sich im Auftreten einer Abstossungskraft zwischen zwei ursprünglich zusammenliegenden und sich anziehenden Atomen bemerkbar macht. Wie diese verschiedenen Wirkungen sich nun überlagern, ist in keiner Weise einfach zu übersehen und wohl nur durch eine direkte und vollständige Berechnung als Dreikörperproblem zu ermitteln. Rein qualitativ wird man aber vermuten, dass die Wahrscheinlichkeit zur Molekülbildung gering ist, und dass ein Gas aus Wasserstoffatomen eine sehr lange Lebensdauer besitzt. Die Lebensdauer eines solchen Gases soll, soweit das möglich ist, experimentell untersucht und mit seiner Lebensdauer bei Edelgaszusatz verglichen werden. Es kann vielleicht auf diese Weise ermittelt werden, ob ein Unterschied zwischen einem, freie Valenz besitzenden Wasserstoffatom und dem valenzlosen Edelgasatom, die beide nur kinetische Energie aufnehmen können, in bezug auf die Energieabfuhr besteht.

7. Die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome.

Die vorstehenden Überlegungen, die am Beispiel der Wasserstoffatomvereinigung durchgeführt wurden, beanspruchen natürlich eine allgemeine Gültigkeit, sofern die angegebenen Voraussetzungen jeweils erfüllt sind. Aus Gleichung (15) für die Zahl der wirksamen Dreierstösse erhält man allgemein für die Dreierstosskonstante

[1]) F. LONDON, SOMMERFELD-Festschrift, S. 104, Leipzig 1928. [2]) H. EYRING und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 279. 1931.

$$k^* = 4\pi N_L^2 \frac{RT}{(\mu\mu')^{1/2}} \frac{g_1}{\sum_i g_i} \sigma_{AA}^2 \sigma_{AM}^2 \bar{\tau}. \tag{25}$$

Ist nun k experimentell bekannt und kann man σ_{AA}, $\bar{\tau}$ und die g_i aus den bandenspektroskopischen Tatsachen abschätzen, so erhält man aus (25) den Wert für den Energieübertragungsdurchmesser.

Leider ist bisher die Zahl der untersuchten Atomvereinigungsreaktionen, für die σ_{AA} und $\bar{\tau}$ abgeschätzt werden können, sehr gering. Ausser der Wasserstoffatomvereinigung ist nur die Bromatomrekombination mit hinreichender Genauigkeit gemessen. Im Anschluss an Bodenstein und Lütkemeyer[1]) und Jost[2]) erhält man für die Konstante der Reaktion

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = k[Br]^2[H_2] \tag{26}$$

den Wert

$$k = 5{\cdot}71 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}; \tag{27}$$

nach Jost ist nämlich

$$Br + Br \xrightarrow{k_6'} Br_2'$$

$$Br_2' \xrightarrow{k_8} Br + Br$$

$$Br_2' + C \xrightarrow{k_9} Br_2 + C$$

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = [Br_2'][C]$$

$$\frac{d[Br_2']}{dt} = k_6'[Br]^2 - k_8[Br_2'] = 0$$

$$[Br_2'] = \frac{k_6'}{k_8}[Br]^2,$$

also

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_9 \cdot k_6'}{k_8}[Br]^2[C]. \tag{28}$$

Hierin bedeutet $[C]$ die Konzentration irgendeines dritten Stosspartners C. Es ist also

$$k = \frac{k_9 \cdot k_6'}{k_8},$$

wofür Jost den Wert von (27) angibt. Dass sich die Konstante auf die Rekombination mit H_2 als drittem Stosspartner bezieht, gemäss (26) ergibt sich aus den Versuchen von Jost, die für die wandfreie Reaktion mit grossem Wasserstoffüberschuss ausgeführt sind. Dabei

[1]) M. Bodenstein und H. Lütkemeyer, Z. physikal. Ch. **114**, 229. 1929.
[2]) W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929.

geht die Voraussetzung ein, dass die Vereinigungsgeschwindigkeit mit Brommolekülen als drittem Stosspartner von der mit Wasserstoffmolekülen grössenordnungsmässig nicht verschieden ist. Diese Annahme wird durch die Versuche von JOST und JUNG[1]) nahe gelegt.

Wir berechnen nun wieder den theoretischen Wert von k. Es ist

$$\mu = \frac{M_1}{2} = 40 \quad (M_1 = 80, \text{ Atomgewicht von } Br)$$

$$\mu' = \frac{2\,M_1 \cdot 2\,M}{2\,(M_1 + M)} = \frac{4\cdot 80}{2\cdot 81} \sim 2 \quad (M = 1, \text{ Atomgewicht von } H)$$

$$RT = 4{\cdot}1 \cdot 10^{10}\, ug \quad (T \sim 500^\circ \text{ C, Versuchstemperatur} \sim 225^\circ \text{ C})$$

$$k = 2{\cdot}1 \cdot 10^{58} \frac{g_1}{\sum\limits_i g_i} \sigma^2_{AA}\, \sigma^2_{AM}\, \bar{\tau}. \tag{29}$$

Wir schätzen nun σ_{AA} und $\bar{\tau}$ für die Bromatome in ganz ähnlicher Weise ab wie für die Wasserstoffatome. Wir konstruieren hierzu zunächst die Potentialkurve für die Wechselwirkung zweier Bromatome nach der Gleichung von MORSE (13). Für Br_2 hat man aus den Bandenspektren die Werte:

$$D = 16073 \text{ cm}^{-1},$$

$$a = 2{\cdot}00 \text{ cm}^{-1},$$

$$r_0 = 2{\cdot}25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ähnlich wie auf S. 260 berechnet man σ_{AA} und erhält hier (Beginn der Wechselwirkung bei etwa 1 kcal):

$$\sigma_{AA} = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \tag{30}$$

und aus der Potentialkurve den Wert für die mittlere Lebensdauer

$$\bar{\tau} = 4 \cdot 10^{-13}. \tag{31}$$

Die Berechnung der statistischen Gewichte bedarf hier einer genaueren Überlegung. Das Bromatom hat als Grundzustand ein verkehrtes ^2P-Dublett $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ mit dem Energieunterschied von 0·45 Volt. Bei den Versuchstemperaturen befinden sich die meisten Atome im $^2P_{3/2}$-Zustand. Wir müssen also die Anzahl der Terme bestimmen, die man beim Zusammenführen von zwei Atomen $^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$ erhält. Diese Abzählung ist kürzlich sehr eingehend von MULLIKEN[2]) durchgeführt worden. Man bekommt nach seinen Angaben die folgenden 10 Terme (HUNDscher Kopplungsfall c für weiter entfernte Kerne),

[1]) W. JOST und G. JUNG, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 83. 1929. [2]) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **36**, 699, 1440. 1930.

von denen nur ein O_g^+-Term stabil ist und den Grundterm des Moleküls bildet:

Terme	0_g^+	2_u	1_u	0_u^-	1_u	1_g	0_g^+	2_g	0_u^-	3_u
Statistische Gewichte	1	5	3	1	3	3	1	5	1	7

Die Ziffern im Termsymbol geben die Quantenzahl der Komponente des Gesamtdrehimpulses in Richtung der Kernverbindung an. Sie entsprechen also unserem früheren Ω. Das statistische Gewicht ist hinter jedem Term angegeben. Aus der Zusammenstellung erhält man:

$$\frac{g_1}{\sum_i g_i} = \frac{1}{30}. \tag{32}$$

Setzen wir unsere Werte von (30) bis (32) in (29) ein, so wird

$$k = 0{\cdot}55 \cdot 10^{30}\, \sigma_{AM}^2; \tag{33}$$

Gleichsetzen von (27) und (33) liefert für

$$\sigma_{AM} = 10{\cdot}3 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \tag{34}$$

also wieder einen Wert, der grösser ist als der Durchmesser für die Wechselwirkung der homöopolaren Valenz zwischen zwei Bromatomen, so dass auch hier unsere Voraussetzung erfüllt und die ganze Überlegung gerechtfertigt ist[1]).

Ein Vergleich mit gaskinetischen Daten ist nicht möglich, da die innere Reibung von Brommolekülen bisher nicht gemessen wurde. Es ist also der Wert von σ_{MM} nicht bekannt. Für Cl_2 beträgt $\sigma_{MM} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm. Er ist beim Brom sicher grösser, dürfte aber den Wert von $\sim 4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm kaum übersteigen, wenn man in ganz grober Analogie zum Wasserstoff annimmt, dass er ungefähr von der Grösse des homöopolaren Wechselwirkungsdurchmessers zwischen den Atomen ist. Wenn sich auch hier eine genauere Zahl nicht angeben lässt, so sieht man doch wieder, dass der Durchmesser für die Energieübertragung etwas grösser ist als der abgeschätzte gaskinetische. Das spricht dafür, dass auch dieses Beispiel sich analog wie beim Wasserstoff im Sinne einer Resonanzwirkung für die Verwandlung von Energie des Atompaares in Schwingungs- und Rotationsenergie eines Moleküls deuten lässt. Das ist auch kaum anders zu erwarten, da zwischen dem entstehenden Br_2-Molekül und dem H_2-Molekül immer Übergänge existieren, bei denen wenig kinetische Energie ausgetauscht wird, sofern man die Schwingungs- und Rotationszustände beider Gebilde berücksichtigt.

[1]) Dieser Wert ist als die untere Grenze von σ_{AM} zu betrachten, da die MORSE-Kurve für σ_{AA} einen oberen Wert liefert, wie der Vergleich mit dem Wasserstoff zeigt.

Besonders hingewiesen sei noch darauf, dass unsere Überlegungen zu einem unsinnig kleinen Wert von σ_{AM} führen würden, falls wir nicht die statistischen Gewichte berücksichtigen, die beim Br_2 eine beträchtliche Änderung der Konstanten ergeben. Dass ihre Einführung wieder einen mit der Erwartung im Einklang stehenden Wert liefert, scheint die Brauchbarkeit der durchgeführten Überlegungen zu bestätigen, zumal da sie sich auf zwei Beispiele beziehen, bei denen die Potentialkurven und die Werte von M, τ und $\frac{g_1}{\sum_i g_i}$ so verschieden sind.

Man kann mit Hilfe der angegebenen Abschätzungen die Werte für die Energieübertragungsdurchmesser auch für andere Stosspartner (Edelgase, N_2, CO usw.) berechnen, wenn die zugehörigen Werte von k experimentell bestimmt sind. Aus den Versuchen von Jost und Jung[1]) lässt sich bereits qualitativ entnehmen, dass σ_{AM} für He, das nur kinetische Energie aufnimmt, wesentlich kleiner ausfällt. Genauere Messungen der gleichen Reaktion unter Zusatz der angegebenen Fremdgase sind im hiesigen Institut im Gange, ebenso solche für die Rekombination der Jodatome.

8. Zusammenfassung.

Im Anschluss an frühere Versuche über die Vereinigungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome wird der Dreierstossprozess unter Berücksichtigung unserer gegenwärtigen Kenntnisse über die homöopolare Valenz durchdiskutiert. Hierbei ergibt sich:

1. Die Zerlegung des Dreierstosses in die Teilprozesse
   Bildung eines Atompaares,
   Energieabfuhr durch einen dritten Partner

ist nur dann sinnvoll, wenn die Wechselwirkung des Atompaares mit dem dritten Partner gegenüber der Wechselwirkung der beiden Atome des Atompaares auf Abstände zu vernachlässigen ist, bei denen bereits eine Energieübertragung erfolgt. Dies gilt, wenn der dritte Partner ein abgesättigtes Molekül oder ein valenzloses Atom ist, oder wenn für die Energieübertragung an ein Atom mit freier Valenz ein gegenüber der Reichweite der Valenzkräfte vergrösserter Resonanzquerschnitt zu erwarten ist. In den anderen Fällen hat man die gleichzeitige Wechselwirkung aller drei Partikeln (z. B. dreier Wasserstoffatome) zu untersuchen.

[1]) W. Jost und G. Jung, loc. cit.

2. Es wird eine allgemeine Formel für die Zahl der wirksamen Dreierstösse abgeleitet:

$$Z_3^* = 4\,\pi\,N_L^3\,\frac{R\,T}{(\mu\,\mu')^{1/2}}\,\frac{g_1}{\sum\limits_i g_i}\,\sigma_{A\,A}^2\,\sigma_{A\,M}^2\,\bar{\tau}\,[c_A]^2\,[c_M]. \tag{15}$$

Sie enthält ausser der Temperatur und universellen Konstanten die Atomgewichte der beteiligten Partner, den Wechselwirkungsdurchmesser des Atompaares $\sigma_{A\,A}$, seine mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}$, den Durchmesser für die Energieübertragung vom Atompaar auf den dritten Stosspartner $\sigma_{A\,M}$ und die statistischen Gewichte $g_1 \ldots g_i \ldots$ aller durch die Zusammenführung der beiden Atome des Atompaares möglichen Molekülterme. $\sigma_{A\,A}$ und $\bar{\tau}$ lassen sich aus der Potentialkurve für die homöopolare Valenzwechselwirkung abschätzen. Die Potentialkurve ebenso wie die g_i werden aus bandenspektroskopischen Tatsachen bestimmt. Die Berechnung der mittleren Lebensdauer $\bar{\tau}$ des Atompaares hat mit Rücksicht darauf zu erfolgen, dass in dem starken Potentialfeld der homöpolaren Valenz die Atome mit wesentlich grösserer Geschwindigkeit sich bewegen, als der mittleren thermischen Relativgeschwindigkeit entspricht. Dies liefert für den Wasserstoff einen Wert von $\bar{\tau}$, der fast um eine Zehnerpotenz kleiner ist als die bisher verwendeten Werte.

3. Unter Berücksichtigung der beiden Punkte 1 und 2 erhält man aus den gemessenen Reaktionskonstanten für den Wirkungsdurchmesser der Energieübertragung vom Stosspaar auf das Wasserstoffmolekül

$$\sigma_{A\,M} = 6{\cdot}7 \text{ bis } 12{\cdot}4 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

also einen Wert, der etwa 3- bis 5mal so gross ist wie der aus der inneren Reibung von molekularem Wasserstoff berechnete Durchmesser von $2{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies deutet auf eine Resonanz hin für die Verwandlung von Energie des Atompaares in Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls. Für den verwandten Fall der Vereinigung zweier Bromatome mit einem Wasserstoffmolekül als drittem Stosspartner ergibt sich ein Energieübertragungsdurchmesser von

$$\sigma_{A\,M} = 10{\cdot}3 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Berlin, im November 1931.

Kristallbau von Tetrahalogeniden leichterer Elemente. II[1]).

Von

O. Hassel und H. Kringstad.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 31.)

Die Strukturen von $TiBr_4$ und TiJ_4 wurden röntgenographisch untersucht. In beiden Fällen kommt man auf kubische Strukturen von der Art des SnJ_4. Die Gitterkonstanten betragen 11·25 bzw. 12·00 Å. Die Atomabstände in den betreffenden Tetrahalogeniden werden diskutiert.

Die in der I. Mitteilung ausgesprochenen Vermutungen bezüglich des Kristallbaues der Tetrahalogenide vierwertiger Elemente, die in Molekülgittern kristallisieren, haben sich in der Zwischenzeit teilweise bestätigt. So konnten wir zeigen[2]), dass der Kristallbau des Tetrajodkohlenstoffs von anderem Typus ist als derjenige des Siliciumtetrajodids, aber nicht derjenige einfache sein kann, welcher von H. Mark angegeben worden ist. Die Untersuchungen der Strukturen von Titantetrabromid und Titantetrajodid, wovon wir hier die Ergebnisse bringen möchten zeigen, dass diese Strukturen wie zu erwarten mit derjenigen des Siliciumtetrajodids weitgehend übereinstimmen.

Über die Darstellung der Präparate sei folgendes bemerkt: $TiBr_4$ wurde aus $TiCl_4$ und HBr nach Thorpe[3]) bereitet. Das Reaktionsprodukt wurde über Quecksilber destilliert und zur Herstellung grösserer Kristalle in Schwefelkohlenstoff gelöst und der Dampf des Lösungsmittels aus dem Vakuumexsiccator abgesaugt. Die gewonnenen ziemlich grossen Kristalle waren Oktaeder, welche wie diejenigen des TiJ_4 teilweise nach einer Oktaederebene stark entwickelt waren. In der Literatur haben wir keine kristallographische Daten über $TiBr_4$ finden können, eine Untersuchung im Polarisationsmikroskop ergab aber vollkommene optische Isotropie, und die Diagramme liessen sich zwanglos durch eine kubische quadratische Form indizieren. Das $TiBr_4$ erwies sich als äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit, sogar bedeutend empfindlicher als SiJ_4. Die ganze Handhabung der Präparate bis sie luftdicht eingeschlossen für die

[1]) I. Mitteilung: O. Hassel und H. Kringstad, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 2. 1931.
[2]) O. Hassel und H. Kringstad, Teknisk Ukeblad **18**, 230. 1931. Chem. Ztrblt. **1931**, I, 2117. [3]) J. T. E. Thorpe, J. chem. Soc. London **47**, 126. 1885.

Röntgenuntersuchung bereit waren, musste deshalb in einem besonders gebauten gegen Luftzutritt völlig geschützten Exsiccator erfolgen. Es wurden Debye-Diagramme (mit und ohne Zusatz von CdO als Eichsubstanz) und Laue-Diagramme senkrecht zur Oktaederebene aufgenommen.

Titantetrajodid wurde aus $TiCl_4$ und HJ nach P. Hautefeuille[1]) dargestellt und durch Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre gereinigt. Auf die Darstellung grösserer Kristalle dieses Stoffes haben wir verzichtet, indem die Debye-Diagramme fast vollkommene Identität mit den Diagrammen des SiJ_4 zeigten. Durch Umwandlung in eine weniger symmetrische Modifikation ergibt das Präparat nach einigen Tagen jedoch ein ziemlich kompliziertes Debye-Diagramm.

Die Röntgendaten.

Die Ausmessung der Debye-Diagramme von $TiBr_4$ würde auf eine Gitterkonstante von 5˙63 Å führen; wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist kommen aber im Laue-Diagramm eine Reihe Punkte vor, welche die doppelte Gitterkonstante (11˙26 Å) verlangen. Der Fall liegt also wie beim SiJ_4, die gnomonische Projektion des Laue-Diagramms senkrecht zu (1 1 1) (Fig. 1) zeigt ferner genau wie beim

Tabelle 1. Laue-Punkte, welche Verdoppelung der Gitterkonstante von 5˙63 auf 11˙26 Å erfordern.

Abstand vom Durchstosspunkte	Indices	sin ϑ	Intensität
0˙70	$5\,\bar{4}\,\bar{2}$	0˙069	4 (mst.)
1˙06	$\bar{6}\,5\,0$	0˙105	5 (m.-st.)
0˙95	$\bar{4}\,\bar{2}\,5$	0˙094	4 (mst.)
0˙95	$1\,4\,\bar{6}$	0˙096	5 (m.-st.)
1˙12	$3\,\bar{8}\,3$	0˙110	2 (schw.)
1˙80	$7\,\overline{10}\,\bar{1}$	0˙172	2 (schw.)
1˙45	$8\,3\,\overline{15}$	0˙141	1 (schw.)

SiJ_4, dass holoedrische Symmetrie nicht vorliegt. In den Tabellen 2 und 3 sind die Ausmessungen eines Debye-Diagramms von $TiBr_4$ bzw. die eines Diagramms mit Zusatz von 30% CdO wiedergegeben. Die Gitterkonstante a ergibt sich zu 11˙250 ± 0˙004 Å. Da die Dichte

[1]) P. Hautefeuille, Jahres-Berichte **1867**, 207.

Tabelle 2. DEBYE-Diagramme von $TiBr_4$. Angenommene Gitterkonstante 11·26 Å. Cu-Strahlung: $\lambda K_\alpha = 1·539$ Å, $\lambda K_\beta = 1·388$ Å. Kameradurchmesser = 5·80 cm. $t = 0·246$.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indices	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
2·61	12° 24′	0·2147	0·2135	β 2 2 2	(1) schw.	—
2·88	13 45	0·2377	0·2367	2 2 2	(10) s.st.	165
3·32	15 54	0·2740	0·2734	4 0 0	(7) m.st.	74
4·26	20 33	0·3510	0·3487	β 4 4 0	(4) m.st.	—
4·72	22 48	0·3875	0·3866	4 4 0	(8) st.	121
5·02	24 18	0·4115	0·4089	β 6 2 2	(2) schw.	—
5·58	27 3	0·4548	0·4533	6 2 2	(6) st.-m.st.	125
5·85	28 24	0·4756	0·4735	4 4 4	(1) schw. +	26
6·16	29 51	0·4977	0·4931	β 8 0 0	(1 ÷) schw.	—
6·82	33 12	0·5476	0·5467	8 0 0	(2) schw. +	27
7·53	36 42	0·5976	0·5958	6 6 2	(3) m.st. ÷	39
7·76	37 51	0·6136	0·6113	8 4 0	(3) schw.-m.st.	42
8·62	42 6	0·6704	0·6696	8 4 4	(4) m.st.	68
9·30	45 27	0·7126	0·7102	{ 6 6 6 10 2 2	(4) m.st.	47
10·36	50 42	0·7738	0·7723	8 8 0	(1) schw.	24
11·03	54	0·8090	0·8086	10 6 2	(3) m.st.	60

Tabelle 3. Bestimmung der Gitterkonstante des $TiBr_4$. DEBYE-Diagramme mit CdO als Vergleichssubstanz. Cu-Strahlung: $\lambda K_\alpha = 1·539$ Å.

$2e$ in cm		Indizierung		$\frac{\vartheta}{2}$		Gitterkonstante
CdO	$TiBr_4$	CdO	$TiBr_4$	CdO	$TiBr_4$	a
3·94		2 0 0		19° 12′		
	4·65		4 4 0		22° 44·5′	11·250
	5·52		6 2 2		26 58	11·256
5·67		2 2 0		27 42·5		
7·05		2 2 2		34 43		
	7·44		6 6 2		36 36·5	11·248
	7·67		8 4 0		37 43·4	11·250
	8·57		8 4 4		42 5·3	11·248
9·93		3 3 1		45 46·5		

$a_{\text{mittel}} = 11·250 \pm 0·004$.

Spez. Gewicht berechnet = 3·40.

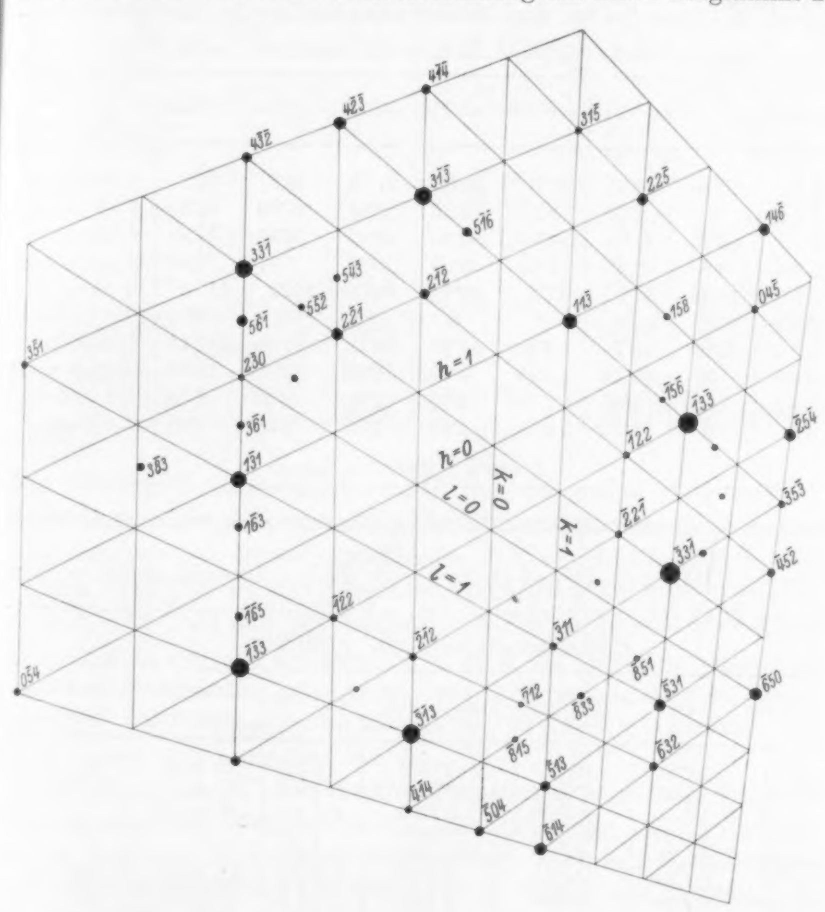
3·37 beträgt[1]), bekommen wir für die Zahl der Moleküle $TiBr_4$ im Elementarwürfel:

$$n = \frac{1423·8 \cdot 3·37}{367·6 \cdot 1·649} = 7·92 \sim 8.$$

Die berechnete Dichte mit $n = 8$ ist 3·406.

[1]) W. KLEMM, W. TILK und S. v. MÜLLENHEIM, Z. anorg. Ch. **176**, 1. 1928.

Die Diskussion der Intensitäten der Röntgeninterferenzen führt beim $TiBr_4$ genau wie bei SiJ_4 zu einer mit SnJ_4 sehr genau übereinstimmenden Struktur. Auch in diesem Falle versuchten wir nach Festlegung der Zentralatome in den Lagen $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$ usw. den Parameter t aus den Feinheiten der Intensitätsverteilung des LAUE-Diagramms zu



bestimmen. Die Tabelle 4 enthält die Quadrate der Strukturamplituden einiger wichtiger LAUE-Punkte für verschiedene t-Werte nebst den geschätzten Intensitäten ($Ti = 22$, $Br = 35$). Es erwies sich nur unter Anwendung der in der Figur angewandten Indiceskombinationen möglich mittels des in unserer vorigen Abhandlung angegebenen Strukturfaktors Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten

Intensitäten von LAUE-Punkten zu erzielen; verglichen wurden immer Interferenzen gleichen Abbeugungswinkels. Brauchbare Übereinstimmung bekamen wir nur für t-Werte kleiner als 0·25. Den Parameter t können wir gleich 0·246 ± 0·003 angeben (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4. Quadrate der Strukturamplitude einiger wichtigen LAUE-Punkte für verschiedene t-Werte.

Indices	t = 0·250	t = 0·247	t = 0·246	t = 0·245	t = 0·243	t = 0·242	t = 0·240	Intensität geschätzt
$4\bar{2}\bar{3}$	15·25	20·91	22·8	24·65	27·56	28·9	31·9	3—4 (m.st.)
$4\bar{3}\bar{2}$	0	2·05	3·97	5·77	12·54	15·88	26·24	1—2 (schw.)
$5\bar{4}\bar{2}$	15·25	21·03	24·34	26·90	33·13	36·80	44·10	4 (m.st.)
$5\bar{2}\bar{4}$	3·8	1·40	2·40	3·25	5·55	7·57	10·04	0 (nicht beob.)
$\bar{6}50$	15·25	37·02	47·5	63·40	93·08	107·2	147·3	3 (m.st.)
$05\bar{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\bar{6}14$	15·25	36·7	4·41	56·93	75·18	87·38	117·44	5 (m.st.-st.)
$\bar{6}41$	0	1·48	2·94	5·70	8·28	10·02	16·38	0 (nicht beob.)
$\bar{6}32$	0	3·97	3·72	3·40	2·81	2·50	2·03	1 ÷ (schw.)
$\bar{6}23$	0	3·97	3·72	3·40	2·81	2·50	2·03	1 ÷ (schw.)

Von TiJ_4 haben wir nur DEBYE-Diagramme dargestellt, und zwar solche der reinen Substanz und solche von TiJ_4 mit einer 40%igen

Tabelle 5. DEBYE-Diagramme von TiJ_4. Angenommene Gitterkonstante 12·0 Å. Cu-Strahlung: $\lambda K_\alpha = 1·539$ Å, $\lambda K_\beta = 1·388$ Å. Kameradurchmesser 5·80 cm. $t = 0·246$.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indices	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
2·64	12° 54′	0·2232	0·2221	2 2 2	(10) st.st.	371 10
3·04	14 54	0·2571	0·2565	4 0 0	(6) m.st.	167 4·5
3·87	19	0·3256	0·3265	β 4 4 0	(2) schw.	
4·32	21 15	0·3624	0·3625	4 4 0	(8) st.	245 7
4·58	22 33	0·3835	0·3836	β 6 2 2		
5·10	25 10	0·4254	0·4253	6 2 2	(10) st.st.	290 8
5·33	26 18	0·4431	0·4443	4 4 4	(1) schw.	69 2
5·58	27 33	0·4625	0·4631	β 8 0 0	(1 ÷) s schw.	
6·22	30 48	0·5120	0·5130	8 0 0	(2) schw.	57 1·5
6·87	34	0·5592	0·5590	6 6 2	(4) m.st.	156 4
7·08	35 3	0·5743	0·5736	8 4 0	(4) m.st.	117 3
7·87	39	0·6293	0·6283	8 4 4	(2) m.st.	84 2
8·45	41 51	0·6672	0·6664	{ 6 6 6, 10 2 2 }	(4) m.st.	91 2·5
9·97	49 27	0·7598	0·7588	10 6 2	(3) schw.	138 4
10·18	50 27	0·7711	0·7695	12 0 0	(1 ÷) s.schw.	14 0·3
10·95	54 21	0·8109	0·8111	12 4 0	(1)(10) s. schw.	57 1·5
11·54	57 16	0·8412	0·8405	10 6 6	(2) schw.	53 1·5

Tabelle 6. **Bestimmung der Gitterkonstante des TiJ_4.** DEBYE-Diagramme mit CdO als Vergleichssubstanz. Cu-Strahlung: $\lambda K_\alpha = 1·539$ Å.

2e in cm		Indizierung		$\frac{\vartheta}{2}$		Gitter-konstante
CdO	TiJ_4	CdO	TiJ_4	CdO	TiJ_4	a
4·02		2 0 0		19° 12′		
	4·44		4 4 0		21° 15·9′	12·004
	5·24		6 2 2		25 12	12·001
	5·48		4 4 4		26 22·8	12·000
5·75		2 2 0		27 42·5		
6·83		3 1 1		33 2·5		
	7·02		6 6 2		33 58·7	12·002
7·17		2 2 2		34 43		
	8·00		8 4 4		38 56·6	11·999
	8·58		10 2 2		41 44·7	12·008
9·42		3 3 1		45 46·5		
	9·57		8 8 0		46 32	11·998
9·73		4 2 0		47 19·5		
	10·14		10 6 2		49 21	12·000
11·02		4 2 2		53 39		
	11·74		10 6 6		57 14	12·002
12·03		5 1 1		58 41		

$a_{\text{mittel}} = \mathbf{12·002 \pm 0·001}$ Å.

Beimischung von Cadmiumoxyd (Tabelle 5 und 6). Aus den letzteren bekommen wir eine Gitterkonstante des TiJ_4 von $12·00 \pm 0·01$ Å. Wie eingangs erwähnt, ist die Übereinstimmung der DEBYE-Diagramme von SiJ_4 und TiJ_4 eine so weitgehende, dass sie praktisch identisch sind. Obwohl also die Diagramme an sich auf eine Gitterkonstante von 6 Å führen würden, kann es wohl als sicher gelten, dass die Gitterkonstante, wie wir es angenommen haben, 12 Å und die Struktur fast identisch mit derjenigen des SiJ_4 ist.

Es ist auffallend, dass die Gitterkonstanten von SiJ_4, TiJ_4 und GeJ_4 alle praktisch identisch sind (11·99, 12·00 und 12·0), es scheint also als habe das Zentralatom des Moleküls in diesen Verbindungen einen recht unbedeutenden Einfluss auf die Grösse des Moleküls. Es ist schon daraus ersichtlich, dass man die Atomabstände in den Titantetrahalogeniden mit Hilfe des für den metallischen Zustand geltenden Titanradius nicht mit genügender Annäherung berechnen kann. Die GOLDSCHMIDTschen Ionenradien für J^- und Br^- betragen 2·20 bzw. 1·96 Å, hiernach fänden die vierfach positiven Zentralionen immer inmitten der Brom- bzw. Jodionentetraeder Platz ohne dieselben merklich zu vergrössern, so lange man die hier in Frage kommenden

Kationen betrachtet. Der Abstand zwischen den Halogenionen würde dann bei den Jodiden 4·40 Å, bei den Bromiden 3·92 Å betragen, die experimentellen Maximalwerte sind in den von uns untersuchten Strukturen: SiJ_4 und TiJ_4 4·24 Å, $TiBr_4$ 3·98 Å. Der nach den Intensitäten wahrscheinlichste Wert ist bei SiJ_4 4·02, bei $TiBr_4$ 3·84 Å. Unzweifelhaft sind die Abstände der Halogenatome also etwas kleiner als sie sich direkt aus der Berührung starrer Ionen berechnen würden. Die Berechnung im Sinne der Arbeit von W. H. ZAHARIASEN[1]), welche sich eigentlich nur auf typische Ionengitter bezieht, ist natürlich bei den in Frage kommenden Verbindungen nicht berechtigt, führt auch nicht zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, ohne dass man immer nur mit den Abstossungsexponenten n des Anions allein rechnet. Da diese letztere Berechnungsweise jedoch einer theoretischen Begründung entbehrt, sehen wir von der Wiedergabe der so berechneten Zahlen ab.

[1]) W. H. ZACHARIASEN, Z. Krist. **80**, 137. 1931.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
November 1931.

Adsorption und Oberflächenreaktion von Alizarin an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenid-Schichten.

Von

J. H. de Boer.

Experimentell mitbearbeitet von J. Broos.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 31.)

Alizarinmoleküle werden von vakuumsublimierten Erdalkalihalogenidschichten stark adsorbiert. Bei Erhitzung reagiert die adsorbierte Schicht mit dem Salz, wobei Halogenwasserstoff entweicht. Die Reaktion ist nur auf die Oberflächenionenschicht beschränkt; jedes Alizarinmolekül ersetzt zwei Halogenionen der Salzoberfläche.

Das Lichtabsorptionsmaximum der adsorbierten Schichten liegt im Ultraviolett, das der durch Einwirkung erhaltenen Schichten um so mehr nach Rot, je nachdem das positive Ion der Salzschicht weniger polarisierend wirkt.

§ 1. Einleitung.

Adsorptionsuntersuchungen[1]) an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenidschichten haben ergeben, dass diese Schichten eine sehr grosse innere Oberfläche besitzen und wahrscheinlich lamellenartig aufgebaut sind. Eine Vergleichung der Jodadsorption an CaF_2- und BaF_2-Schichten führte zu dem Schluss, dass von der BaF_2-Oberfläche eine stärker polarisierende Wirkung ausgeht als von der CaF_2-Oberfläche. Auf optischem Wege wurde dieser Schluss dadurch bestätigt, dass das Lichtabsorptionsspektrum von Jod durch die Adsorption an BaF_2-Schichten mehr nach Ultraviolett verschoben wird, als durch die Adsorption an CaF_2-Schichten, während auch Caesiumatome, welche an BaF_2-Schichten adsorbiert sind, eine grössere Rotverschiebung ihrer photoelektrischen Eigenschaften zeigen, als wenn sie an CaF_2-Schichten adsorbiert sind[2]). Diese grössere Wirkung einer BaF_2-Oberfläche führte uns zu dem Schluss, dass die Fluorionen die Aussenseite der Lamellen dieser vakuumsublimierten Erdalkalifluoridschichten bilden.

---

[1]) J. H. de Boer, Physica **8**, 145. 1928. Pr. Acad. Amsterdam **31**, 906. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. (B) **14**, 149. 1931. (B) **14**, 457. 1931. [2]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **65**, 489. 1930.

Die Tatsache, dass die Fluoridschichten eine Violettverschiebung der Jodadsorption bewirken, ebenso wie die Polarisation des Jods durch die negativen Jodionen in dem Trijodion, ist auch schon ein Hinweis dafür, dass die Aussenseite dieser Fluoridschichten negative Ionen, also Fluorionen enthält[1]). Auch die Rotverschiebung der photoelektrischen Eigenschaften der Caesiumatome kann gut erklärt werden, wenn angenommen wird, dass diese Atome an den Fluorionen adsorbiert sind[2]).

Man muss nun erwarten, dass solche polaren Molekeln, welche die positive Seite ihres Dipols nach aussen gekehrt haben, sehr stark an den negativen Aussenionen dieser Schichten adsorbiert werden können. Solche polare Molekeln sind z. B. solche, welche Hydroxylgruppen enthalten. Wir haben deshalb mit einigen flüchtigen organischen Hydroxylverbindungen Untersuchungen angestellt, wobei in allen Fällen starke Adsorption gefunden wurde, während in einigen Fällen interessante Nebenerscheinungen auftraten. Über einen dieser letzten Fälle wird hier etwas mitgeteilt werden, und zwar werden hier die Resultate beschrieben werden von der Adsorption und der Einwirkung von Alizarin auf diese Schichten. Wir haben Alizarin als Versuchssubstanz gewählt, weil auch die optische Beeinflussung bei der Adsorption studiert werden sollte.

Bekanntlich ist das Alizarin genügend flüchtig, es sublimiert in orangeroten Nadeln. Im Hochvakuum sublimiert es schon bei 100° C recht merklich.

§ 2. Versuche mit CaF_2-Oberflächen.

Es wurde eine Versuchslampe hergestellt, wie durch Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist. A ist ein mit CaF_2 bespritztes Glühlampenfadengestell, das in einen Glasballon B eingeschmolzen ist. Der Apparat wird durch C evakuiert, während es in einem Ofen bis zur Stelle D auf ungefähr 400° C erhitzt wird. Bei E befindet sich in einem kleinen luftleeren Raum, hinter einem leicht zerbrechlichen gläsernen Verschluss F ein wenig Alizarin, das vorher im Vakuum sublimiert worden war. Nach dem Heisspumpen wird der Apparat gekühlt, worauf unter stetiger Evakuierung das CaF_2 mittels elektrischer Heizung des Fadensystems nach den gegenüber den Fäden liegenden Teilen der Ballon-

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 164. 1931. [2]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **73**, 192. 1931.

wand sublimiert wird. Nun wird bei *G* abgeschmolzen, worauf *F* mittels einer in *H* liegenden Eisenkugel, die durch einen Magnet bewegt werden kann, zerbrochen wird. Das Alizarin wird nun in den Ballon *B* hineingeschüttet.

Bei Zimmertemperatur ist der Dampfdruck des Alizarins zu vernachlässigen, eine Adsorption an der Salzoberfläche findet dann auch, wenigstens innerhalb mehrerer Stunden, nicht statt. Wird aber der Ballon bis zur Stelle *D* auf 100° C erhitzt, so verflüchtigt sich das Alizarin und sublimiert nach den oberhalb *D* befindlichen kalten Teilen des Apparats. Auf der vorher natürlich farblosen und ganz unsichtbaren Salzschicht aber hat sich anscheinend doch Alizarin adsorbiert, wodurch diese Schicht rotbraun gefärbt ist, aber ganz klar und durchsichtig geblieben ist. Auch nach mehrstündigem Erhitzen, wodurch natürlich alles freie Alizarin aus *B* nach den kalten Teilen sublimiert, bleibt die klare rotbraune Farbe erhalten.

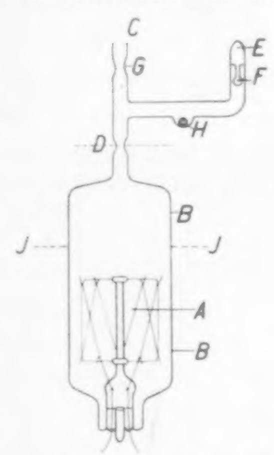


Fig. 1. Apparat für die Adsorption und Einwirkung von Alizarin.

Indem nach dem Einschütten des Alizarins bei *D* abgeschmolzen und der ganze Apparat kurze Zeit auf 300° C erhitzt wird, nimmt auch die Salzschicht eine klare rotbraune Farbe an, während die Teile der Ballonwand, welche nicht durch die CaF_2-Schicht bedeckt sind, etwas trübe erscheinen und eine matte violettrote Farbe angenommen haben. Wird nun der Apparat bis zur Linie *J* auf ungefähr 400° C erhitzt, so sublimiert alles freie Alizarin nach dem oberen kalten Teil, wo es sich in orangegelber Schicht absetzt, während jetzt die Farbe der Salzschicht sich geändert hat und schön rot ist. Die Salzschicht ist aber vollkommen klar und durchsichtig geblieben, während alle übrigen Glasteile getrübt erscheinen. Wenn einmal diese Farbänderung der Schicht stattgefunden hat, gelingt es nicht, sie rückgängig zu machen. Auch wenn der ganze Apparat wieder auf 300° C erhitzt wird, so dass er wieder ganz von Alizarindampf gefüllt wird, bleibt die schöne rote Farbe erhalten.

In den Fig. 2 und 3 sind die Absorptionsspektren oben beschriebener Schichten wiedergegeben. Fig. 2 gibt die Lichtabsorptionskurve der CaF_2-Schicht, welche auf 100° C in Alizarindampf er-

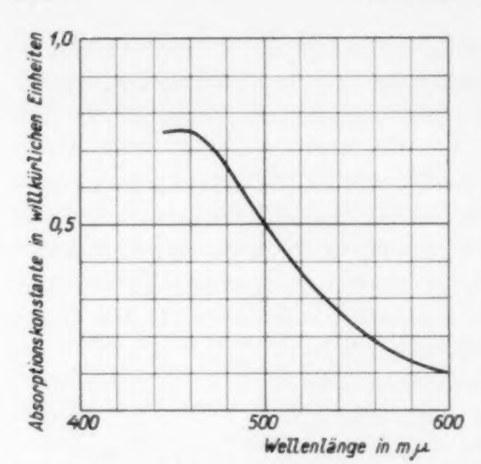


Fig. 2. Absorptionsspektrum von Alizarin auf CaF_2, hauptsächlich in dem adsorbierten Zustand.

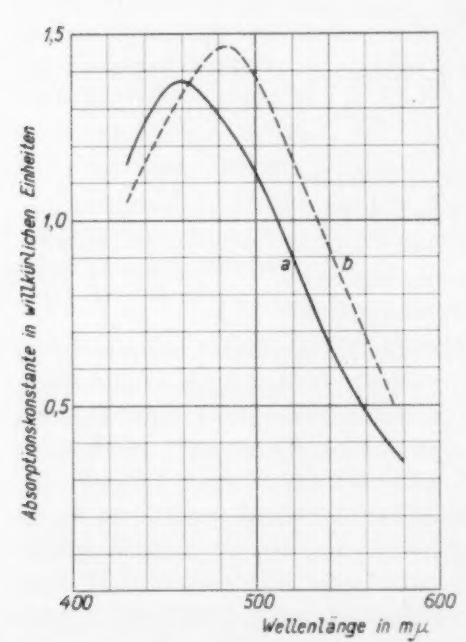


Fig. 3. Absorptionsspektren von Alizarin auf CaF_2. Kurve *a*: Übergang zum gebundenen Zustand. Kurve *b*: Das Absorptionsspektrum des gebundenen Zustandes.

hitzt worden war. In Fig. 3 gibt Kurve *a* die Absorptionskurve einer CaF_2-Schicht, die während kurzer Zeit auf 300° C in Alizarindampf erhitzt wurde (rotbraune Schicht). Kurve *b* ist das Absorptionsspektrum derselben Schicht, nachdem auf 400° C erhitzt wurde und das Alizarin nach dem oberhalb *J* (Fig. 1) gelegenen Teil entweichen konnte (rote Schicht). Die Absorptionsspektren sind mittels eines König-Martensschen Spekrtalphotometers gemessen worden und in Fig. 2 und 3 und in den weiteren Figuren in willkürlichen Einheiten angegeben, da die Dicke der Schicht nicht bekannt ist. Bei den Messungen an einer und derselben Schicht nach verschiedenen Vorbehandlungen (so z. B. die Kurven *a* und *b* in Fig. 3) sind die Einheiten dieselben.

§ 3. Das Verhalten von SrF_2- und BaF_2-Schichten.

Bevor wir auf die nähere Untersuchung der gefärbten Schichten eingehen, wollen wir erst noch die entsprechenden Farbänderungen bei SrF_2- und BaF_2-Schichten beschreiben.

Genau wie bei CaF_2 beschrieben, wurde ein Apparat mit einer vakuumsublimierten SrF_2-Schicht hergestellt.

Nachdem das Alizarin eingeschüttet und der Apparat bei D abgeschmolzen war, wurde während 2 Stunden auf 100° C erhitzt. Die Farbe der Schicht war rotbraun, das Absorptionsspektrum wird durch Kurve a in Fig. 4 wiedergegeben. Jetzt wurde während 3 Stunden nur derjenige Teil des Apparats auf 100° C erhitzt, der die SrF_2-Schicht enthielt, wobei also der obere Teil (oberhalb J in Fig. 1) auf Zimmer-

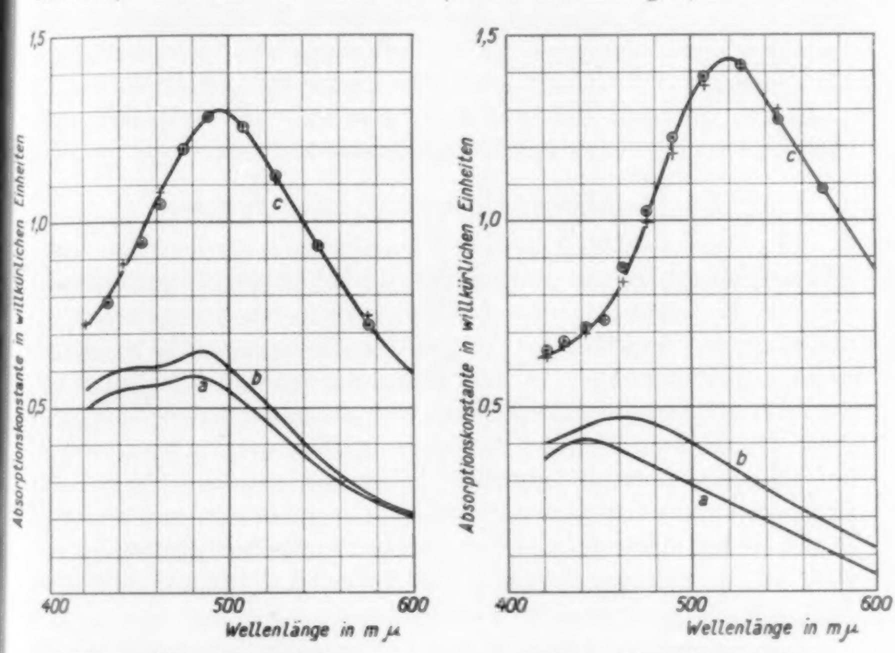


Fig. 4. Absorptionsspektren von Alizarin auf SrF_2.
Kurven a und b: Zwischenzustände.
Kurve c: Der gebundene Zustand.

Fig. 5. Absorptionsspektren von Alizarin auf BaF_2.
Kurven a und b: Übergangszustände.
Kurve c: Gebundener Zustand.

temperatur gehalten wurde, um das überschüssige Alizarin fortzutreiben. Nach diesen Behandlungen war die Schicht dunkelrotbraun gefärbt, das Absorptionsspektrum ist durch Kurve b in Fig. 4 wiedergegeben. Der Apparat wurde nun weiter 30 Minuten auf 350° C erhitzt. Die Schicht hatte nun eine rotviolette Farbe angenommen. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve c in Fig. 4 wiedergegeben. Bei einer weiteren Erhitzung von einigen Stunden, wobei der obere Teil des Apparats gekühlt wurde, änderte sich die Farbe nicht mehr; das Absorptionsspektrum war genau dasselbe wie das von Kurve c in

Fig. 4. Man sieht dies deutlich aus den angegebenen Messpunkten; die Kreise sind von den Messungen nach der ersten Behandlung bei 350° C, die Kreuze von den Messungen nach der zweiten Behandlung.

Noch grössere Farbunterschiede gibt eine BaF_2-Schicht. Die bei 100° C erhaltene Farbe ist orangebraun, bei 350° C erhält man aber eine violettblaue Farbe; die Absorptionsspektren sind in den Kurven *a*, *b* und *c* von Fig. 5 angegeben und beziehen sich auf Messungen nach denselben Vorbehandlungen als bei SrF_2 angegeben. Auch hier sehen wir also, dass bei fortschreitender Wärmebehandlung das Absorptionsmaximum sich nach Rot verschiebt, dass aber eine fortgesetzte Behandlung bei 350° C zu einem Endzustand führt.

§ 4. Die nähere Untersuchung dieser Schichten.

Ein näherer Einblick in das Wesen dieser Farbänderungen wurde erhalten, als die Gefässe geöffnet und die Schichten näher untersucht wurden. Es zeigte sich, dass von den bei höheren Temperaturen erhaltenen roten Schichten auf CaF_2 an Alizarinlösungsmittel wie Amylalkohol überhaupt kein Alizarin abgegeben wurde. Ja selbst gegen Natronlauge erwiesen die Schichten sich nahezu unempfindlich. Bei Behandlung mit verdünnter Säure aber schlug die Farbe momentan in Gelb um, und durch Amylalkohol liess sich nun die ganze gefärbte Substanz lösen. Die gelöste Substanz war Alizarin, das also durch die Säure aus einem gebundenen Zustand in Freiheit gesetzt worden war. Die rotvioletten Schichten auf SrF_2 und die blauvioletten auf BaF_2 zeigten genau dasselbe Verhalten.

Die rotbraunen Schichten auf CaF_2 und SrF_2 und die orangebraunen auf BaF_2 aber verhielten sich ganz anders. Wurde eine bei 100° C erhaltene rotbraune Schicht auf CaF_2 nach dem Eröffnen des Gefässes mit Amylalkohol gespült, so löste sich das adsorbierte Alizarin zu einer gelben Lösung auf. Die Schicht wurde indessen nicht ganz entfärbt, sondern sie behielt eine schwache Rotfärbung, welche an die bei höheren Temperaturen erhaltene Farbe erinnerte.

Es scheint also, als ob das an der Oberfläche der Salzschichten adsorbierte Alizarin mit der Oberfläche eine Reaktion eingeht, die schon bei 100° C einsetzt, aber bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Die erhaltenen Absorptionsspektren setzen sich dann aus zwei Anteilen zusammen, und zwar bestehen sie aus dem Absorptionsspektrum des rein adsorbierten Alizarins und aus demjenigen des nach der Reaktion gebundenen Alizarins. Dieser letzte Teil kann gesondert

erhalten werden, indem das rein adsorbierte Alizarin durch Amylalkohol weggenommen werden kann.

Der folgende Versuch zeigt, dass dies wirklich der Fall ist. Ein Satz von fünf Lampen mit gleichen sublimierten CaF_2-Schichten wurde mit Alizarin versehen und folgenden Temperaturbehandlungen unterworfen. Erst wurde während 8 Stunden auf 100° C erhitzt, darauf 4 Stunden auf 150° C, weiter 4 Stunden auf 200° C, dann 1 Stunde auf 250° C und zuletzt 1 Stunde auf 300° C. Nach jeder Temperaturbehandlung wurde eine der Lampen abgeschmolzen und das Absorptionsspektrum gemessen. Es zeigte sich, wie schon auch direkt an der Farbe ersichtlich war, dass allmählich die rotbraune Farbe der ersten Lampe zur roten Farbe der letzten Lampe überging. In Fig. 6 sind drei der gemessenen Kurven aufgenommen, und zwar die von den nach der Temperaturbehandlung bei 100°, 200° und 300° C abgeschmolzenen Lampen, welche Kurven der Reihenfolge nach mit a, b und c angedeutet sind.

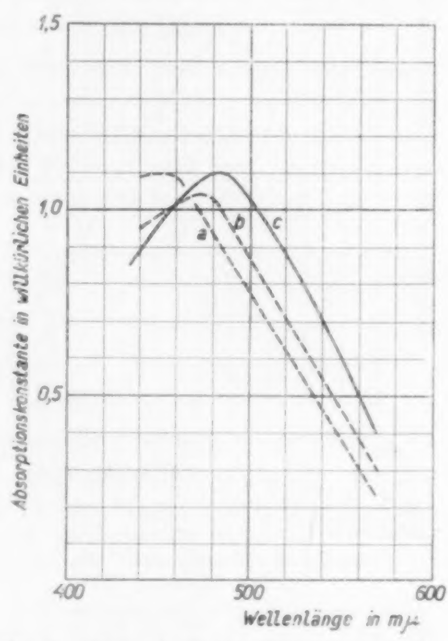


Fig. 6. Absorptionsspektren von Alizarin auf CaF_2 nach verschiedener Temperaturvorbehandlung.

Nach diesen Messungen wurden die Lampen geöffnet und die Schichten solange mit reinem Amylalkohol gespült, bis dieser nicht mehr gelb wurde. Alsdann wurden wieder die Absorptionsspektren aufgenommen. Die Kurven a, b und c von Fig. 7 sind die nach dieser Behandlung aufgenommenen Kurven von denselben Lampen, welche in Fig. 6 aufgezeichnet sind. Wie man sieht, hat sich die Kurve c fast nicht geändert; in dieser Lampe, die alle Temperaturbehandlungen mitgemacht hatte, war also alles adsorbierte Alizarin verschwunden und in gebundenes übergeführt.

Die Kurven a, b und c der Fig. 7 sind anscheinend Absorptionsspektren derselben Substanz, da die Kurven mit genügender Genauig-

keit durch Multiplizierung aus einander erhalten werden können. Sie zeigen, dass schon in der bei 100° C erhitzten Lampe ein Teil des adsorbierten Alizarins in gebundenes übergegangen ist. Vergleichung von Kurve *a* in Fig. 6 mit der Kurve von Fig. 2 lehrt, dass durch fortgesetzte Behandlung bei einer gewissen Temperatur fortwährend mehr adsorbiertes Alizarin umgesetzt wird.

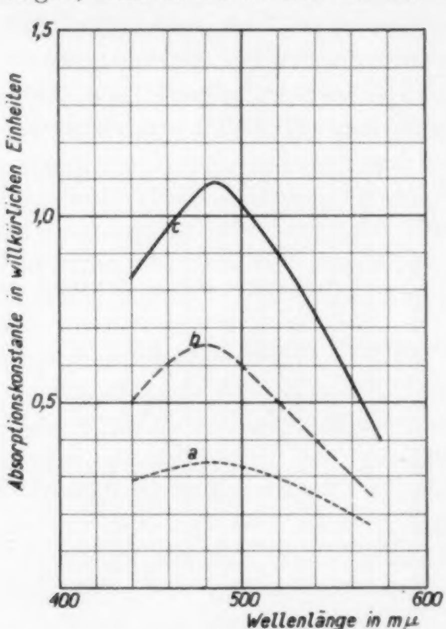


Fig. 7. Absorptionsspektren des nach verschiedener Temperaturvorbehandlung gebundenen Alizarins auf CaF_2.

Nur die zuletzt erhaltenen Kurven, also z. B. die Kurve *c* in Fig. 6 und *b* in Fig. 3, und bei SrF_2 und BaF_2 die Kurve *c* in den Fig. 4 und 5 entsprechen einem bestimmten Zustand, dem gebundenen; die anderen Kurven geben die Absorption von zufälligem Mischungsverhältnis von adsorbiertem und gebundenem Alizarin und ähneln sich mehr den Endkurven, je nachdem die Schichten länger oder auf höherer Temperatur erhitzt wurden.

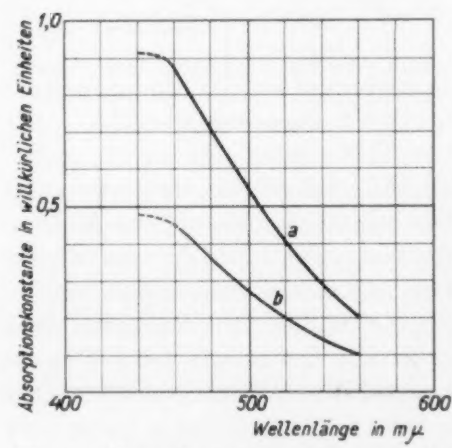


Fig. 8. Absorptionsspektren des an CaF_2 adsorbierten Alizarins.

Wenn von den Kurven *a* und *b* von Fig. 6 die mit *a* und *b* bezeichneten von Fig. 7 abgezogen werden, erhält man die Kurven *a* und *b* von Fig. 8. Diese letzten Kurven stellen also die Absorptionsspektren vor von den nicht umgesetzten, sondern noch rein adsorbierten Teilen des Alizarins nach den Temperaturbehandlungen von 100° bzw. 200° C. Es ist uns nicht gelungen, den reinen adsorbierten

Zustand zu erhalten. Sogar bei kurzer Behandlung auf 100° C war immer schon ein kleiner Teil des Alizarins in den gebundenen Zustand übergegangen. Vorläufig müssen wir uns also mit den Absorptionsspektren von Fig. 8 zufriedenstellen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist es bei $BaCl_2$-Schichten wohl gelungen, den reinen adsorbierten Zustand zu erhalten.

§ 5. Die Natur der Einwirkung.

Wir können uns vorstellen, dass das Alizarinmolekül, dessen Strukturformel nachstehend gegeben wird, mit den zwei OH-Gruppen auf den negativen Fluorionen der Oberfläche adsorbiert wird, so dass die positive Seite dieser Dipole, die H-Ionen nach den Fluorionen gerichtet sind. Wenn wir das Alizarinmolekül bezeichnen durch:

Aliz
C—C
O O
H H
=
CO
CO
OH
O
H

Alizarin

können wir die mit adsorbierten Alizarinmolekülen besetzte Oberfläche uns denken, wie es schematisch in Fig. 9 wiedergegeben ist. Bei der Einwirkung müssen wir uns nun denken, dass die Wasserstoffionen

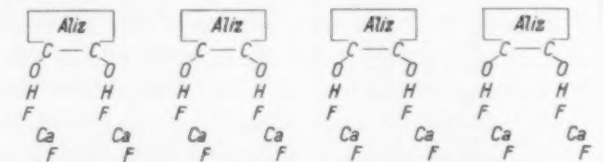


Fig. 9. Schematische Vorstellung des adsorbierten Zustandes.

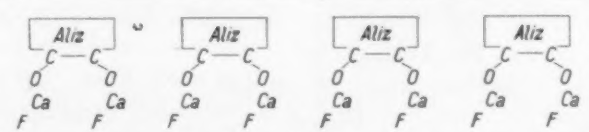


Fig. 10. Schematische Vorstellung des gebundenen Zustandes.

der Hydroxylgruppen mit den Fluorionen der Aussenseite der Salzschicht zusammen als Fluorwasserstoffmoleküle entweichen, wobei die hinterbliebenen Alizarinionen die Plätze der verschwundenen Fluorionen einnehmen. Wir erhalten dann den Zustand, wie durch Fig. 10 schematisch wiedergegeben ist.

Die oben beschriebene Mattierung der nicht durch das Salz bedeckten Glasteile bei den Temperaturbehandlungen wird eben durch die Einwirkung des entstandenen Fluorwasserstoffs verursacht. Die Bildung des Fluorwasserstoffs haben wir später auch durch Auffangen in einem stark gekühlten Seitenrohr nachweisen können, während bei $BaCl_2$-Schichten der entstandene Chlorwasserstoff sogar quantitativ bestimmt werden konnte, wie weiter unten beschrieben werden soll.

Zuerst soll nun aber die Frage beantwortet werden, wie weit denn überhaupt diese Einwirkung des Alizarins auf die Salzschicht geht. Nun haben wir in den Fig. 4 und 5 gesehen, dass nach Erreichung des Endzustands eine weitere Temperaturbehandlung keine weiteren Änderungen bringt. Die Einwirkung kommt also zum Stillstand. Das ganze Salz ist aber nicht umgesetzt, der grösste Teil ist noch als Fluorid vorhanden. Weiter unten werden wir sehen, dass auch bei der Bestimmung der gebundenen Alizarinmengen gefunden wird, dass die Einwirkung auf einem bestimmten Punkt zum Stillstand kommt. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass dieser Punkt gerade denjenigen Zustand vorstellt, wo die ganze Menge Fluorionen der Aussenseite durch Alizarinionen ersetzt ist.

Die gleiche Höhe der Absorptionsmaxima der Kurve *a*, *b* und *c* von Fig. 6 (Lampen mit gleicher Salzoberfläche) weist ebenfalls darauf hin, dass die Anzahl der gebundenen Alizarinmoleküle genau der ursprünglich adsorbierten Anzahl entspricht. Die reine Adsorption von Alizarin wird aber kaum mehr als monomolekular sein können. Nach der Einwirkung haben wir also ein System von Salzlamellen erhalten, dessen Oberfläche statt Fluorionen eine monomolekulare Schicht von Alizarinionen enthält. Will man die gebildete „chemische Verbindung" eine Formel zuschreiben, so kann man auch sagen, dass die CaF_2-Lamellen über ihre ganze Oberfläche durch eine monomolekulare Schicht von der Verbindung

OCaF
CO *OCaF*
CO

bedeckt sind.

Gerade der Umstand, dass die Fluoridschichten an ihrer Aussenseite aus Fluorionen bestehen, macht diese Oberflächenreaktion, welche schon bei 100° C eintritt, möglich, da die adsorbierten Alizarinmoleküle sich in sehr günstiger Lage gegenüber den Fluorionen befinden.

Ob es ganz unmöglich ist, auch bei höherer Temperatur eine weitere Einwirkung von Alizarin zu erhalten, muss dahingestellt bleiben. Wir haben einige Male Andeutungen dafür gehabt, dass auch das Innere der Salzlamellen mitreagiert hatte, sichergestellt ist es aber nicht, da bei diesen Temperaturen (über 300° C) Alizarin Glas stark angreift, wodurch die Resultate getrübt werden.

Bevor wir zu der Besprechung der weiteren Versuche übergehen, sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die in § 2 und § 3 beschriebenen Versuche zeigen, dass diejenigen Alizarinmoleküle, die noch nicht reagiert haben, jedenfalls durch starke Adsorptionskräfte an der Fluoridschicht gebunden sind, da sie auch in den Versuchen, wobei ein Teil des Apparats gekühlt wurde, nicht absublimierten. Überdies kann weiteres Alizarin auf den durch Einwirkung erhaltenen Schichten nicht mehr adsorbiert werden, was auch wieder dafür spricht, dass die reine Adsorption bei Alizarin auch nur monomolekular erfolgen wird.

§ 6. Das Verhalten von $BaCl_2$-Schichten.

Es hat sich gezeigt, dass die Einwirkung von adsorbiertem Alizarin auf die Oberfläche von $BaCl_2$-Schichten weniger leicht verläuft, als bei den oben erwähnten Fluoridschichten. Wenn man in einem ähnlichen Apparat, wie in Fig. 1 angegeben, sich durch Vakuumsublimierung eine $BaCl_2$-Schicht herstellt und dann nach dem Einfüllen von etwas Alizarin und dem Abschmelzen den ganzen Apparat auf 100° C erhitzt, so wird das Alizarin an der $BaCl_2$-Oberfläche adsorbiert, wodurch die Schicht eine klare, hellgelbe Farbe erhält. Auch nach stundenlangem Erhitzen auf 100° C ändert sich diese Farbe nicht. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve *a* von Fig. 11 wiedergegeben. Die adsorbierten Alizarinmoleküle werden von der Oberfläche stark festgehalten; nach 3stündigem Erhitzen der

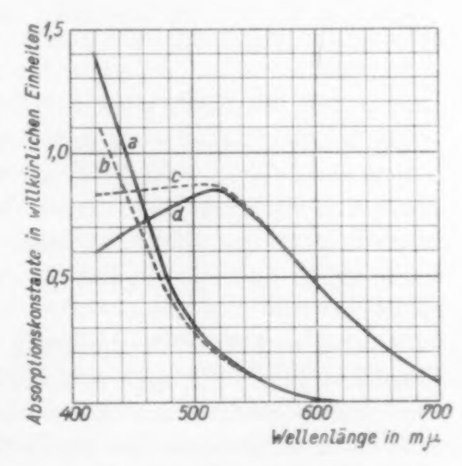


Fig. 11. Absorptionsspektren von Alizarin auf $BaCl_2$.
Kurven *a* u. *b*: Im adsorbierten Zustande.
Kurve *c*: In einem Zwischenzustand.
Kurve *d*: Im gebundenen Zustand.

Schicht auf 100° C unter gleichzeitiger Kühlung des oberen Apparateteils, wodurch alles überschüssige Alizarin schon längst fortsublimiert war, hatte die Schicht ihre gelbe Farbe beibehalten. Doch kann man aus den Lichtabsorptionsmessungen, welche durch Kurve *b* von Fig. 11 wiedergegeben sind, schliessen, dass anscheinend ein wenig Alizarin von der Schicht weggedampft ist.

Während also eine Einwirkung bei 100° C nicht eintrat, findet diese wohl statt bei einer Erhitzung auf höhere Temperaturen. Kurve *c* von Fig. 11 gibt das Absorptionsspektrum derselben Lampe wieder, nachdem sie eine kurze Zeit auf 300° C erhitzt worden war. Die Farbe ist weitgehend verändert, der erhaltene blauviolette Ton erinnert stark an die bei BaF_2 erzeugten Farben. Nach dieser Behandlung war noch nicht alles Alizarin in den gebundenen Zustand übergegangen, es konnte bei teilweiser Erhitzung auf 300° C und Kühlung des oberen Teils noch Alizarin abgetrieben werden, wodurch sich der kurzwellige Teil des Absorptionsspektrums änderte. Kurve *d* von Fig. 11 stellt somit das Absorptionsspektrum des reinen, an der $BaCl_2$-Oberfläche gebundenen Zustands vor.

Bei der $BaCl_2$-Oberfläche sind die Adsorptionskräfte nicht imstande adsorbierte Alizarinmoleküle bei 300° C lange festzuhalten. Diejenigen Moleküle, welche nicht durch Einwirkung festgelegt werden, sublimieren daher fort.

§ 7. Die Bestimmung der gebundenen Alizarinmengen.

Wie schon oben erwähnt wurde, wird die gebundene Alizarinschicht durch die gewöhnlichen Alizarinlösungsmittel, wie z. B. Amylalkohol, nicht angegriffen. Wird aber mit verdünnter Salzsäure behandelt, wird das Alizarin augenblicklich in Freiheit gesetzt. Die Farbe schlägt in Gelb um, und das Alizarin kann jetzt in Amylalkohol gelöst werden.

Auf Grund dieser Beobachtung haben wir gefunden, dass die in Frage kommenden Mengen Alizarin leicht bestimmt werden konnten. Dazu werden die Lampen erst so erhitzt, dass das freie Alizarin fortsublimiert. Alsdann werden die Lampen geöffnet und mit neutralem Amylalkohol gespült, um eventuell noch anwesende Spuren von freiem Alizarin zu lösen. Dann wird mit verdünnter Salzsäure und Amylalkohol behandelt, wobei also das Alizarin freigemacht und im Amylalkohol aufgenommen wird. Es wird mit Amylalkohol nachgespült, bis keine Färbung mehr da ist. Die amylalkoholischen Lösungen

werden vereinigt, von der Salzsäure getrennt und das Volumen (meistens einige Kubikzentimeter) bestimmt. Jetzt wird ein bestimmtes Volumen einer bekannten Lösung von Alizarin in Amylalkohol (0·5 mg/cm³) solange mit Amylalkohol verdünnt, bis die Farben dieser Lösung und der unbekannten Lösung in gleicher Schichtdicke einander gleich geworden sind. Hierauf wird das Volumen abgelesen und die Menge Alizarin kann direkt berechnet werden. Um möglichst gleiche Bedingungen zu haben, wurde der Amylalkohol, der zur Standardlösung und zum Verdünnen gebraucht wurde, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt.

§ 8. Die Einwirkung von Alizarin auf Glas.

Gelegentlich wurde schon bemerkt, dass bei höheren Temperaturen Glas von Alizarin stark angegriffen wird. Wenn über 200° C erhitzt wurde, sieht man eine matte violettblaue oder rotviolette Färbung an denjenigen Stellen, die nicht von der — jetzt auch gefärbten — Salzschicht bedeckt sind. Je höher die Temperatur gewesen ist, um so stärker ist die Färbung, und auch um so matter und undurchsichtiger ist die gefärbte Glasoberfläche. Das Matt- und Undurchsichtigwerden ergibt einen grossen Unterschied gegenüber der gefärbten Salzschicht, welche immer vollkommen klar bleibt.

Nun verhalten sich die verschiedenen Glassorten sehr verschieden hinsichtlich dieser Angreifbarkeit, während auch die Vorgeschichte der Glasoberfläche von grossem Einfluss war. So wurde das Röhrenglas, aus dem die Zwischenröhren unserer Apparate angefertigt waren, stark angegriffen, insbesondere an denjenigen Stellen, wo die Stücke aneinandergesetzt waren. Ältere Stücke, welche mehrfach gebraucht waren, wurden weniger angegriffen, während auch diejenigen Stellen, die im Vakuum hoch erhitzt wurden, z. B. die Abschmelzstellen, im grossen Gegensatz zu den an der Luft verschmolzenen Stellen, sehr wenig angegriffen wurden. Dieses ganze Benehmen weist darauf hin, dass es die Alkalioxydmengen der Glasoberfläche sind, die das Alizarin binden.

In allen Versuchen mit Fluoridoberflächen wurden durch das bei der Einwirkung von Alizarin auf den Fluoridschichten entstandene Fluorwasserstoffgas die nicht durch die Salzschichten bedeckten Glasteile ausserordentlich stark angegriffen. Bei den optischen Messungen störte dies natürlich nicht, quantitative Messungen der gebundenen Alizarinmengen aber wurden dadurch sehr schwierig gemacht. Bei diesen Messungen haben wir uns denn auch auf die $BaCl_2$-Schichten beschränkt.

Um möglichst kleine Korrektionen anbringen zu müssen, haben wir uns für die quantitativen Messungen eine Partie Glühlampenbirnen ausgesucht, deren Glaswand (Bleiglas) sehr wenig von Alizarin angegriffen wurde. Auch die Seitenröhre und Abschmelzröhre wurden von diesem Glas angefertigt. Unter denselben Umständen wie bei den späteren Messungen war die Alizarinmenge, die von 1 cm² dieser Glasoberfläche gebunden wurde, nur $0\cdot0008_5$ mg. Die Kleinheit dieser Zahl wird deutlich, wenn wir zur Vergleichung noch erwähnen, dass andere Glassorten unter denselben Umständen 0·015 mg/cm² oder mehr Alizarin aufnahmen.

§ 9. Die Einwirkung als Oberflächenreaktion.

Nachdem wir schon in § 5 auf optischem Wege Hinweise dafür gehabt haben, dass die Einwirkung von Alizarin sich nur auf die Oberflächenschicht beschränkt, indem nur die äusserste Schicht Fluor- bzw. Chlorionen durch Alizarinionen ersetzt wird, sollen hier einige Versuche erwähnt werden, bei welchen die Alizarinmengen bestimmt wurden nach verschiedener Erhitzungsdauer.

So wurde z. B. ein Satz von sechs Lampen mit $BaCl_2$-Schichten von gleicher Oberfläche nach dem Einschütten des Alizarins auf 300° C erhitzt. Nach $1^1/_2$ Stunden wurden zwei Lampen abgeschmolzen, nach 2 Stunden wieder zwei und endlich nach $2^1/_2$ Stunden die letzten zwei. Die Alizarinbestimmungen zeigten, dass die Oberflächen im Mittel:

nach	$1^1/_2$	Stunden	1·88	mg Alizarin
,,	2	,,	1·89	,, ,,
,,	$2^1/_2$	,,	1·95	,, ,,

gebunden hatten.

Mit Rücksicht auf die Angreifbarkeit des Glases ist 300° C eine zu hohe Erhitzungstemperatur für quantitative Bestimmungen. Die Einwirkung des Alizarins auf die $BaCl_2$-Oberfläche ist bei 250° C noch zu langsam, bei 275° C sind die Bedingungen am günstigsten.

Es wurden sechs andere mit $BaCl_2$-Schichten versehene Lampen mit Alizarin auf 275° C erhitzt. Die Alizarinbestimmungen ergaben, dass die Oberfläche im Mittel:

nach	1 Stunde	0·77	mg Alizarin
,,	2 Stunden	0·84	,, ,,
,,	3 ,,	0·84	,, ,,

aufgenommen hatten.

Auch hier sehen wir also wieder, dass die Alizarineinwirkung begrenzt ist. Nach 2stündiger Erhitzung auf 275° C z. B. hört sie auf, obwohl nur etwa $^1/_{10}$ der ganzen $BaCl_2$-Menge umgesetzt ist. Dass die Zahlen bei diesem letzten Versuch kleiner sind als bei dem ersten, liegt einfach daran, dass die Oberfläche der Schicht soviel kleiner war.

Um den Charakter als Oberflächenreaktion noch klarer festzustellen, wurde auch 5 g CaF_2-Pulver während einiger Stunden mit Alizarin auf 350° C erhitzt. Natürlich war hierbei das Glas sehr stark angegriffen. Dies machte hier aber keine Schwierigkeiten, da das Pulver einfach ausgeschüttet wurde. Das Pulver war nach dieser Behandlung schwach rosa gefärbt; die weisse Farbe des Inneren schimmerte durch die rot gefärbte Oberflächenhaut. Das Pulver wurde mit Amylalkohol gewaschen, dann mit Salzsäure behandelt und das jetzt freiwerdende Alizarin wieder in Amylalkohol gelöst. Die Menge bestimmte sich zu 6·1 mg.

Da die mittlere Teilchengrösse des CaF_2-Pulvers $5 \cdot 10^{-4}$ cm betrug, ist die Oberflächengrösse bei Annahme glatter Kügelchen $1{\cdot}88 \cdot 10^4$ cm². In Wirklichkeit wird die Oberfläche mehr als das Doppelte sein. Die Menge Alizarin war 6·1 mg oder $25{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Mole. Da jedes Alizarinmolekül zwei Fluorionen ersetzt (siehe § 5 und § 11), weist dies auf eine Menge von $50{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Grammion Fluor oder $308 \cdot 10^{17}$ Fluorionen. Jedes Fluorion einer Oktaederoberfläche nimmt 12·9 Å², die Oberfläche bestimmt sich somit zu $3{\cdot}98 \cdot 10^4$ cm², eine Zahl, welche ganz gut mit den Erwartungen stimmt.

§ 10. Die Bestimmung kleiner Salzsäuremengen.

Um die Substitutionsreaktion an der Salzoberfläche näher zu prüfen, haben wir versucht, die kleinen freiwerdenden Mengen Chlorwasserstoffgas zu bestimmen.

Vorher wurde geprüft, mit welcher Genauigkeit sich die in Betracht kommenden Mengen Salzsäure bestimmen lassen. Die Bestimmung wurde jodometrisch gemacht. Bei diesen kleinen Mengen kann man nur genaue Resultate erhalten, wenn man durch Titration den Mehrverbrauch an Thiosulfat bestimmt von der unbekannten Lösung gegenüber einer gleichen Menge Jodat-Jodidlösung, und zwar muss die Jodat-Jodidlösung schon etwas Jod enthalten, da man sonst leicht Fehler erhält durch Nichtbeachtung der kleinen Menge Jod, die nötig ist, um die Stärke blau zu färben.

Die Jodat-Jodidlösung wurde mit gut ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser hergestellt und auf jedes Liter dieser Lösung wurde 1 cm³ einer etwa 0·1 norm. HCl zugefügt (im untenstehenden Beispiel war die Salzsäure 0·127 norm.). Wenn wir nun 20 cm³ dieser Lösung mit Thiosulfat titrierten (0·00113 norm., auch mit gut ausgekochtem Wasser hergestellt), so verbrauchten sie nur 0·15 cm³. Wurden aber 2 cm³ Salzsäure 0·127 norm. zum Liter Jodid-Jodat gegeben statt 1 cm³, so verbrauchten 20 cm³ dieser Lösung 2·25 cm³ Thiosulfat. Der Unterschied ist also 2·1 cm³ Thiosulfat (theoretisch 2·25 cm³ 0·00113 norm. Thiosulfat).

Nach 6 Stunden verbrauchten 20 cm³ der ersten Lösung 0·7 cm³ Thiosulfat, 20 cm³ der zweiten Lösung 2·9 cm³, Unterschied 2·2 cm³, während nach 24 Stunden die Zahlen 0·9 bzw. 3·1 cm³ waren, also mit dem Unterschied von 2·2 cm³. In dieser Weise können also Salzsäuremengen von einigen Mikromolen mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

§ 11. Das Verhältnis Alizarin—Chlorwasserstoff bei der Einwirkung.

Der in Fig. 12 abgebildete Apparat wurde aus Bleiglas hergestellt und vor dem Einschmelzen des mit viel $BaCl_2$ bespritzten Fadensystems A tüchtig ausgedampft. Nachdem durch B evakuiert worden war (unter Heizung) wurde das $BaCl_2$ nach der Gefässwand sublimiert, worauf bei C abgeschmolzen wurde. Mit der Eisenkugel D wurde der Verschluss E zerbrochen und das sich in F befindliche Alizarin in den Ballon geschüttet, worauf bei C abgeschmolzen wurde. Das Röhrchen H wurde nun in flüssige Luft getaucht und der Ballon $^1/_4$ Stunde auf etwa 275° C erhitzt. Das Alizarin wirkt auf die $BaCl_2$-Schicht ein, der gebildete HCl wird in H aufgefangen, während das überschüssige Alizarin direkt über dem Ofen sich im Seitenrohr absetzt. Unter stetiger Kühlung mit flüssiger Luft wurde nun bei J abgeschmolzen, worauf das Röhrchen H wieder unter 100 cm³ einer Jodid-Jodatlösung, die durch etwas Jod schwach gelb gefärbt war, geöffnet wurde. Dabei färbte sich diese Lösung braun. Eine Titrierung in der in § 10 beschriebenen Weise ergab, dass sich 14·4 Mikromole HCl gebildet hatten.

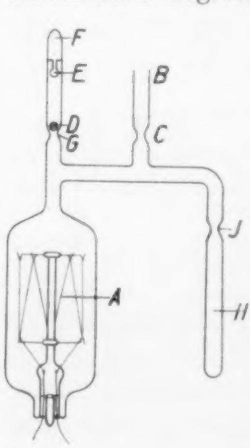


Fig. 12. Apparat zur Bestimmung der freigekommenen Salzsäuremengen.

Das an der Salzschicht gebundene Alizarin wurde in der in § 7 beschriebenen Weise bestimmt zu $6{\cdot}9_5$ Mikromole. Jedes Alizarinmolekül hatte also zwei Chlorionen der Salzoberfläche als Chlorwasserstoff entweichen lassen, in vollkommener Übereinstimmung mit der in § 5 gegebenen Vorstellungsweise.

Zur näheren Sicherung dieses Resultats wurde dieser Versuch einige Male mit verschiedenen Salzmengen wiederholt, auch in der Weise, dass verschiedene Lampen zugleich erhitzt wurden, wobei das entstandene HCl in einem gemeinsamen Röhrchen aufgefangen wurde. Die folgenden Resultate wurden dabei erhalten:

Versuchsnummer	Alizarin μ-Mole	Chlorwasserstoff μ-Mole	Verhältnis
1	$6{\cdot}9_5$	14·4	$2{\cdot}0_5$
2	$2{\cdot}8_5$	15·3	$1{\cdot}8_5$
3	13·1	26·1	2·0
4	18·5	18·0	2·1

Es werden also zwei Chlorionen durch ein Alizarinion ersetzt.

Es sei noch kurz bemerkt, dass durch die kurze Erhitzung auf 275° C, wobei überdies das Alizarin direkt fortsublimieren konnte, nicht die ganze Oberfläche schon mit Alizarinionen bedeckt ist. Hierzu ist eine ungefähr 2stündige Erhitzung des ganzen Apparats auf 275° C nötig. Zur Bestimmung des Verhältnisses Alizarin—Chlorwasserstoff ist aber eine vollständige Erschöpfung der Oberfläche nicht nötig.

§ 12. Die Lage der Lichtabsorptionsmaxima.

Wenn wir die Farben der Alizarinschichten auf CaF_2, SrF_2 und BaF_2 miteinander vergleichen, so ist es auffallend, dass die blauviolette Farbe der sich auf BaF_2 befindlichen Schicht der einer alkalischen Alizarinlösung am meisten nähert.

Da wir es hier mit Alizarinionen zu tun haben, die an den positiven Ionen der Salzoberfläche gebunden sind, müssen wir eigentlich die Absorptionsspektren mit dem der freien Alizarinionen vergleichen. Nun werden die freien Alizarinionen im roten Teil des Spektrums absorbieren, wie man z. B. aus der blauen Farbe der verdünnten wässerigen Lösungen der Alkalializarate schliessen kann. In den Alizarinmolekülen aber werden die Alizarinionen durch die kleinen positiven Wasserstoffionen so stark polarisiert, dass ihr Absorptionsspektrum stark nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist und das Maximum

ins Ultraviolett fällt, wie man aus der gelben Farbe des Alizarindampfes und aus der amylalkoholischen Lösung weiss.

Die Erdalkaliionen nun werden die Alizarinionen auch ziemlich stark polarisieren, obwohl weniger stark als die kleinen Wasserstoffionen. Die stärkste Polarisierung wird aber vom Ca^{++} ausgehen, die schwächste vom Ba^{++}, so dass wir erwarten können, dass die Absorptionsmaxima sich zwischen Rot und Ultraviolett befinden werden, und zwar bei Ca^{++} am meisten nach der violetten Seite, bei Ba^{++} am meisten an der roten Seite des Spektrums. Dies entspricht nun genau der Erfahrung. Wie man aus den Kurven (Fig. 4, 5 und 7) sehen kann, liegen die Absorptionsmaxima von den Oberflächenverbindungen des Alizarins an:

CaF_2 bei etwa 482 mμ
SrF_2 „ „ 495 „
BaF_2 „ „ 520 „

Die Oberflächenverbindung auf $BaCl_2$ schliesst sich in Farbe und Absorptionsspektrum ungefähr bei der auf BaF_2 an, was auf Grund obenstehender Betrachtungen auch wohl begreiflich ist.

Im rein adsorbierten Zustand liegen die Absorptionsspektren weiter nach Violett verschoben (Fig. 8 und 11), da die Alizarinionen hier noch durch die positiven Wasserstoffionen polarisiert werden. Die Wirkung dieser positiven Wasserstoffionen wird aber durch die der negativen Ionen der Salzschicht, an die sie adsorbiert sind, etwas herabgesetzt, und zwar stärker durch die Fluorionen als durch die Chlorionen. In dieser Weise muss man verstehen, dass die Spektren von den Fig. 8 und 11 darauf hinweisen, dass auf $BaCl_2$ das Absorptionsmaximum weiter nach Ultraviolett liegt als auf CaF_2.

§ 13. Zusammenfassung.

1. Da die Oberflächen von vakuumsublimierten Erdalkalifluoridschichten von Fluorionen gebildet werden, ist eine grosse Adsorbierbarkeit von organischen hydroxylhaltigen Substanzen zu erwarten. Dies wird auch gefunden und hier an Alizarin studiert.

2. Bei 100° C bedeckt sich die CaF_2-Oberfläche mit adsorbierten Alizarinmolekülen, wodurch die erhaltene Schicht eine klare rotbraune Farbe annimmt.

3. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erfolgt eine nichtreversible Farbänderung, die Schicht wird klar rot.

4. SrF_2- und BaF_2-Schichten zeigen dasselbe Verhalten, nur sind die Farbänderungen stärker. Auch hier liegt das Lichtabsorptionsmaximum mehr nach Rot, je nachdem länger oder höher erhitzt wurde.

5. Es gibt aber in allen drei Fällen einen bestimmten Endzustand, der durch eine sehr bestimmte Absorptionskurve definiert ist.

6. Es zeigt sich, dass die bei höheren Temperaturen erhaltenen Schichten das Alizarin nicht im adsorbierten, sondern in einem gebundenen Zustand enthalten.

7. Die adsorbierten Alizarinmoleküle reagieren mit den Fluoriden der Oberfläche, Fluorwasserstoffmolekeln treten aus und die äusserste Fluorionenschicht wird durch eine Alizarinionenschicht ersetzt.

8. Die Erreichung einer bestimmten Endabsorptionskurve, die eine gleiche Höhe hat wie die Absorptionskurven des adsorbierten Zustands, weiter das Konstantbleiben der gebundenen Alizarinmenge auch bei weiterem Erhitzen, und endlich der Versuch mit CaF_2-Pulver weisen darauf hin, dass diese Reaktion wirklich nur eine Oberflächenreaktion ist.

9. Die Reaktion geht bei der $BaCl_2$-Oberfläche etwas schwieriger, so dass hier der adsorbierte Zustand (ohne Umsetzung) rein zu erhalten ist. Während bei den Fluoridschichten die Reaktion schon bei 100° C verläuft, fängt sie bei $BaCl_2$ erst oberhalb 200° C an.

10. Die Bestimmung der gebundenen Alizarinmengen und der entbundenen HCl-Mengen lehrte, dass jedes Alizarinmolekül bei der Oberflächenreaktion zwei Chlorionen (Fluorionen) ersetzt.

11. Die Lichtabsorptionsmaxima der gebundenen Schichten auf CaF_2, SrF_2 und BaF_2 liegen bei 482, 495 und 520 mμ. Dies deutet auf eine stärkere Polarisation von seiten des Ca^{++}-Ions hin, was auch erwartet wurde.

12. Im rein adsorbierten Zustand auf $BaCl_2$ scheint das Absorptionsmaximum weiter nach Ultraviolett zu liegen, als wenn auf CaF_2 adsorbiert wird. Auch dies ist zu erwarten, da die Fluorionen der CaF_2-Oberfläche die polarisierende Wirkung der Wasserstoffionen stärker herabsetzen, als die Chlorionen der $BaCl_2$-Oberfläche.

Oberflächenbestimmung und Adsorption an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten.

Von

J. H. de Boer.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 31.)

Die Messung der Jodadsorption an vakuumsublimierten $BaCl_2$-Schichten und die Bestimmung der Oberfläche durch Alizarineinwirkung zeigen, dass die Adsorption monoatomar erfolgt.

Die spezifische Oberfläche der $BaCl_2$-Schichten beträgt 100 bis $250 \cdot 10^4$ cm²/g; die mittlere Lamellendicke ist 5 bis 11 Moleküle.

§ 1. Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit wurde über verschiedene Versuche berichtet, die zeigen, dass Alizarinmoleküle, die an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenidschichten adsorbiert sind, bei erhöhter Temperatur mit der Oberfläche dieser Schichten eine Reaktion eingehen können. Dabei wurden die negativen Aussenionen dieser Schichten (Fluor- oder Chlorionen) durch Alizarinionen ersetzt, indem Halogenwasserstoff entweicht. Diese Reaktion ist nur auf die Oberfläche der Schichten beschränkt, indem im Höchstfalle (nicht zu hohe Temperatur vorausgesetzt) alle Halogenionen der Oberfläche durch Alizarinionen ersetzt werden, wobei jedes Alizarinion an der Stelle von zwei Halogenionen tritt.

In der Bestimmung der Alizarinmengen, die von einer gegebenen Schicht gebunden werden können, haben wir also ein Mittel zur Bestimmung der Oberflächengrösse dieser Schichten. Wie in der oben erwähnten Mitteilung ausführlich beschrieben wurde, lässt sich diese Alizarinbestimmung bei vakuumsublimierten Bariumchloridschichten gut ausführen.

Wegen des freiwerdenden Fluorwasserstoffs und des dadurch verursachten Angriffs des Glases, wird die Bestimmung bei vakuumsublimierten Fluoridschichten schwierig. Denn an den durch Fluorwasserstoff angegriffenen Teilen der Glaswand werden ebenfalls grössere Mengen Alizarin gebunden, welche die Bestimmungen zu hoch ausfallen lassen.

Wir haben uns also bei der Durchführung dieser Oberflächenbestimmung auf vakuumsublimierte Bariumchloridschichten beschränkt, bei welchen Schichten schon früher die Jodadsorption studiert wurde[1]). Indem wir nun an Schichten mit gleicher Oberflächengrösse einerseits die Grösse dieser Oberfläche bestimmen, andererseits die Jodadsorption messen, ist es möglich, die Frage nach dem mehr- oder monomolekularen Charakter dieser Adsorption zu beantworten.

§ 2. Die Methode.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. Zwölf Fadengestelle von Vakuumglühlampen werden in vollkommen gleicher Weise mit einer $BaCl_2$-Menge bespritzt und maschinell eingeschmolzen. Sechs dieser Lampen werden zu einem Apparat zur Jodadsorptionsbestimmung[2]) vereinigt, während die übrigen sechs zusammen mit einer Durchstosskapillare mit Alizarin ebenfalls zu einem Apparat vereinigt werden.

Die Glasglocken der Lampen bestanden aus einer gegen die Alizarineinwirkung ziemlich resistenten Bleiglassorte, und zwar von derselben ausgesuchten Partie, welche bei den in der vorigen Mitteilung beschriebenen quantitativen Bestimmungen gebraucht wurde. Bei der Alizarineinwirkung werden also 0·00085 mg Alizarin pro Quadratzentimeter unbedeckte Glasoberfläche aufgenommen[3]).

Das Heisspumpen der Lampen und die Sublimierung des Bariumchlorids erfolgte bei allen Lampen in vollkommen gleicher Weise, wodurch bei allen Lampen eine ungefähr gleich grosse Salzoberfläche gewährt ist.

Nach dem Abschmelzen von der Pumpe wird bei dem zur Jodadsorption bestimmten Apparat die Verbindung zwischen den Lampen und dem Jodbehälter hergestellt und dem Jodbehälter eine bestimmte Temperatur (t) gegeben, welche niedriger liegt als die Temperatur der Lampen (Zimmertemperatur, t_0), wodurch der Joddampfdruck auf einen bestimmten Wert p gehalten wird. Mit einer Wartezeit von jedesmal $^1/_4$ Stunde werden alle sechs Lampen unter denselben Umständen abgeschmolzen und das Jod titriert. Aus den Versuchsdaten in § 3 sehen wir, dass die Abweichungen der verschiedenen Lampen genügend klein sind, so dass wir einfach mit den Mittelwerten rechnen

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 457. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. [3]) Vorangehende Mitteilung, S. 281.

können. Aus den gefundenen Mengen adsorbierten Jods m und den bekannten Werten des Joddruckes p und des bei der Temperatur t_0 gesättigten Joddruckes p_0 können wir dann mittels der früher gefundenen, für die Jodadsorption an $BaCl_2$-Oberflächen gültigen[1]) Isothermenformel

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = m\beta + 0{\cdot}63$$

die maximale Jodmenge berechnen, die an der gegebenen Oberfläche adsorbiert werden kann.

Bei dem zweiten Apparat wird nun ebenfalls der gläserne Verschluss des Alizarinbehälters zerbrochen und das Alizarin in die Lampen hineingeschüttet. Darauf wird der ganze Apparat 2 Stunden auf 275° C erhitzt, das nichtgebundene Alizarin aussublimiert und das gebundene in der früher beschriebenen Weise bestimmt[2]). Dazu werden die Lampen geöffnet und mit neutralem Amylalkohol gespült, um die letzten Spuren freies Alizarin zu entfernen, und dann mit Salzsäure und Amylalkohol behandelt. Das Alizarin, das aus dem gebundenen Zustand durch Salzsäure in Freiheit gesetzt ist, wird dabei im Amylalkohol aufgenommen und colorimetrisch mittels einer amylalkoholischen Alizarinlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

Die in § 3 erwähnten Zahlen, welche bei den verschiedenen Lampen einer Versuchsreihe gefunden werden, stimmen wieder genügend überein, um den Mittelwert nehmen zu können. Dieser letzte Wert muss dann noch für die Alizarinmenge, die am nicht von der $BaCl_2$-Schicht bedeckten Glasteil der Lampe gebunden ist, korrigiert werden.

§ 3. Die Versuchsdaten.

In Tabelle 1 sind die Daten von vier Versuchsreihen vereinigt. Die 2. Spalte dieser Tabelle enthält die Temperatur (t) der Jodbehälter, die 3. Spalte die Zimmertemperatur (t_0), die also auch die Temperatur der Salzschichten ist. Durch diese zwei Temperaturen werden die in der 4. und 5. Spalte angegebenen Werte des Joddruckes (p) und des bei der Temperatur t_0 gesättigten Joddruckes p_0 bestimmt; sie werden mit der Formel von Haber und Kerschbaum[3]):

$$\log p\,(\mathrm{mm}) = -\frac{3700}{T} - 2{\cdot}75\log T + 18{\cdot}685$$

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 460. 1931. [2]) Vorangehende Mitteilung, S. 292.
[3]) F. Haber und F. Kerschbaum, Z. Elektrochem. **20**, 296. 1914.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Jodbestimmung										Alizarinbestimmung				Verhältnis $\frac{m_{max}}{m_A}$
	t °C	t_0 °C	p mm	p_0 mm	cm³ Thio.	Mikrogrammatome Jod	Jod im Dampf µgAtom	Adsorbiertes Jod m µgAtom	β	m_{max} µgAtom	Alizarin mg	Korrektion für den Glasteil mg	An $BaCl_2$ gebundenes Alizarin mg	Alizarin in Mikromole m_A	
I	13·1^5	21·1	0·100	0·208	8·2						0·69				
					7·6						0·64^5				
					7·3^5						0·72				
					7·4^5						0·67^5				
					7·3^5						0·64^5				
					7·9	(0·00115)	(182·5 cm³)				0·71	(100 cm²)			
					7·6^5	8·8	2·1^5	6·6^5	−0·142^5	10·0	0·68	0·08	0·60	2·5	4·0
II	15·2^5	21·1	0·121	0·208	5·6^5						0·44				
					5·9^5						0·43				
					5·9						0·38				
					5·8^5						0·38				
					5·4^5						0·45^5				
					5·6^5	(0·00110)	(175 cm³)				0·46	(125 cm²)			
					5·7^5	6·3	2·5	3·8	−0·272	5·2^5	0·42^5	0·10	0·32^5	1·3^5	3·9
III	12·0	19·1	0·089^5	0·172^5	13·5^5						1·11^5				
					13·8						1·16				
					13·6						1·18				
					13·9^5						1·05				
					14·0^5						1·13				
					14·0^5	(0·00110)	(180 cm³)					(50 cm²)			
					13·8	15·2	1·9	13·3	−0·074	19·2	1·13	0·04	1·09	4·5^5	4·2
IV	13·9	19·7	0·107	0·183	7·2						0,53				
					7·1						0·62				
					6·7	(0·00112)	(185 cm³)				0·58	(100 cm²)			
					7·0	7·8^5	2·3^5	5·5	−0·188	7·6	0·58	0·11	0·47	1·9^5	3·9

berechnet. In der 6. Spalte sind die bei der Jodtitration erhaltenen Einzelwerte der verschiedenen Lampen aufgetragen. Die Titration wurde in der früher beschriebenen Weise[1]) ausgeführt. Aus dem Mittelwert dieser Zahlen wird dann mit den in der 7. Spalte in Klammern angegebenen Titer der Thiosulfatlösung die dort aufgetragene Anzahl Mikrogrammatome Jod berechnet, welche also die Summe vorstellen von der adsorbierten und von der im Dampf vorhandenen Menge Jod. Die in der 8. Spalte angegebenen Korrektionen für diese im Dampf vorhandenen Mengen Jod werden aus dem Joddruck (4. Spalte, p) und dem Volumen der Lampen (ebenfalls in der 8. Spalte in Klammern angegeben) berechnet. Nach Abzug von diesen Korrektionen erhält man dann die adsorbierten Mengen m der 9. Spalte. In der Isothermenformel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = m\beta + 0{\cdot}63$$

sind nun p, p_0 und m bekannt und kann β berechnet werden (10. Spalte). Mit diesen β-Werten nun kann man wieder die maximalen Jodmengen berechnen, die an den in Betracht kommenden Oberflächen adsorbiert werden können, indem man einfach $\frac{p}{p_0} = 1$ setzt; die 11. Spalte gibt die Werte von $m_{\max}$.

Die 12. Spalte enthält die Einzelwerte der Alizarinbestimmungen und deren Mittelwerte. In der 13. Spalte sind die Korrektionen für den nicht von $BaCl_2$ bedeckten Glasteil gegeben. Dieser Glasteil ist um so kleiner, je mehr Salz genommen wird. Die grösste Menge Salz war in Versuchsreihe III angewendet worden (etwa 10 mg $BaCl_2$ pro Lampe), was man direkt aus dem kleinsten β-Wert und dem grössten Wert für $m_{\max}$ sehen kann[2]). Für die ersten drei Versuchsreihen war die Glaskorrektion 0·0008 mg/cm², für die vierte Versuchsreihe, da eine neue Partie Bleiglas verwendet wurde, 0·0011 mg/cm². Die 14. Spalte gibt die korrigierten Werte, während in der 15. Spalte die hieraus berechnete Anzahl Mikromole (m_A) Alizarin angegeben werden. Die letzte Spalte gibt dann endlich das Verhältnis der maximalen Menge Jod, die an der gegebenen Oberfläche adsorbiert werden kann und der Menge Alizarin, welche die Oberflächenreaktion eingegangen, und also ein Mass für die Oberflächengrösse ist.

---

[1]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 137. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 154. 1931.

§ 4. Das Resultat.

Wir kommen also zu der überraschenden Schlussfolgerung, dass maximal gerade viermal soviel Jodatome adsorbiert werden können als es Alizarinmoleküle gibt, die von der Oberfläche gebunden werden. Da nun jedes Alizarinmolekül bei der Oberflächenreaktion 2 Chlorionen ersetzt, ist also das Resultat, dass zweimal soviel Jodatome adsorbiert werden können, als es Chlorionen in der Oberfläche gibt.

Wenn also die Adsorption nur auf den Halogenionen der Oberfläche erfolgt, ist sie im Maximum gerade biatomar oder monomolekular. Bei einer anderen Gelegenheit wurde aber noch die Möglichkeit erwähnt[1], dass die Jodatome zwischen den Halogenionen angelagert werden. Die Anzahl Adsorptionsstellen ist dann zweimal so gross, und die Adsorption von Jod an $BaCl_2$ würde monoatomar sein, wobei beide Jodatome von jedem adsorbierten Jodmolekül an der Oberfläche gebunden sind.

Dass bei dem Sättigungsdruck des Jods gerade die volle Besetzung der einatomigen Schicht erreicht wird, muss zweifelsohne als Zufall angesehen werden. Das Resultat muss so verstanden werden, dass bei steigendem Druck die Besetzung stetig zunimmt, und dass beim höchstmöglichen Druck die Schicht nahezu besetzt ist.

Wir wollen noch die Möglichkeit erwähnen, dass bei der Alizarineinwirkung nicht alle, sondern nur ein Teil der Chlorionen der Oberfläche ersetzt werden, z. B. dadurch, dass die Alizarinmoleküle so gross sind, dass sie nach der Einwirkung zwar die Stelle von 2 Chlorionen einnehmen, aber auch noch 1 oder 2 Chlorionen bedecken und der Einwirkung von anderen Alizarinmolekülen entziehen. In diesem Falle würde sogar die maximale Menge Jod noch nicht einmal eine monoatomare Schicht an der Oberfläche bedecken. Wir haben aber keinen Grund dafür, dies ohne weiteres anzunehmen und wollen also vorläufig annehmen, dass bei der Alizarineinwirkung wirklich alle Chlorionen der Oberfläche ersetzt werden.

Wir haben früher gesehen, dass bei einer bestimmten Sublimierungsweise des Bariumchlorids maximal etwa 1 Jodatom auf 2·7 $BaCl_2$-Moleküle adsorbiert werden konnte[2]). Mit Hinsicht auf die hier gewonnenen Resultate heisst dies also, dass auf 2 · 2·7 Chlorionen der Schicht 0·5 Chlorionen sich in der Oberfläche befinden. Die mittlere Dicke der gesonderten Lamellen der Salzschicht beträgt somit 10 bis

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 162. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 463. 1931.

11 Moleküle. Erfolgt die Sublimierung schnell, so wird eine grössere spezifische Oberfläche erhalten und es wird dann z. B. im Maximum 1 Jodatom auf 1·27 $BaCl_2$-Moleküle kommen. Die mittlere Dicke der Lamellen ist 5 Moleküle. Die spezifische Oberfläche des vakuumsublimierten Bariumchlorids beträgt also, da 1 Chlorion der Oberfläche 22 Å Platz einnimmt, 100 bis $250 \cdot 10^4$ cm^2/g, also 100 bis 250 m^2/g.

Es sei hier noch bemerkt, dass die Resultate von Tabelle 1, wo bei einer Variierung der Oberflächengrösse von etwa 1 : 4 (aus den β-Werten zu sehen, die der Oberflächengrösse umgekehrt proportional sind) auch die Alizarinmengen in demselben Verhältnis variieren, wieder eine Bestätigung sind von der Auffassung der Alizarineinwirkung als reine Oberflächenreaktion.

§ 5. Die Jodadsorption bei niedrigeren Temperaturen.

Bei einer anderen Gelegenheit haben wir gesehen[1]), dass die Temperaturabhängigkeit der Konstanten in der Isothermengleichung nicht die von der Theorie geforderte war. Nun sind die Formeln unter der Voraussetzung einer Adsorption in mehreren Schichten abgeleitet, während wir oben gesehen haben, dass die Jodadsorption an $BaCl_2$ sicher nicht mehrmolekular erfolgt, sondern im Höchstfalle monomolekular. Die Formeln müssen also vorläufig als Interpolationsformeln aufgefasst werden.

Es schien uns aber nicht überflüssig, nochmals die Jodadsorption an $BaCl_2$ bei niedrigeren Temperaturen zu bestimmen, und zwar jetzt an Oberflächen, deren Grösse durch Alizarineinwirkung bestimmt wird.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie die oben beschriebenen, nur wurde die Jodadsorption bei einer niedrigeren Temperatur bestimmt, und zwar haben wir als Temperaturen der Salzoberfläche 5·1° bzw. −9·5° C gewählt. In Tabelle 2 sind die gewonnenen Resultate zusammengefasst; eine nähere Andeutung über Bestimmungs- und Berechnungsweise erscheint uns nach dem bei Tabelle 1 Gesagten überflüssig.

Aus dem Versuch bei −9·5° C erhalten wir also das Resultat, dass bei einem relativen Joddruck $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}63$ von den $4 \cdot 1{\cdot}8^{75} = 7{\cdot}5$ vorhandenen Adsorptionsstellen $4{\cdot}2^{75}$ besetzt sind, also 57 % (1 Alizarin = 2 Chlorionen; bei Adsorption zwischen den Chlorionen gibt es

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 464. 1931.

Tabelle 2.

Versuch bei	Jodbestimmung									Alizarinbestimmung			
	t °C	t_0 °C	p mm	p_0 mm	$\frac{p}{p_0}$	cm³ Thio.	Mikro-gramm-atome Jod	Jod im Dampf μgAtom	Adsor-biertes Jod m μgAtom	Alizarin mg	Korrek-tion für den Glasteil mg	An $BaCl_2$ gebun-denes Alizarin mg	Alizarin in Mikro-mole m_A
5·1 °C	0	5·1	0·027	0·015^{5}	0·59	7·8^{5}				0·80			
						8·4^{5}				0·81^{5}			
						8·3				0·86			
						8·3^{5}				0·83			
						8·4				0·91^{5}			
						8·0^{5}	(0·0011)	(175 cm³)		0·82	(75 cm²)		
						8·2^{5}	9·05	0·55	8·5	0·84	0·06	0·78	3·2^{5}
−9·5° C	−13·5	−9·5	0·0061^{5}	0·0097^{5}	0·63	3·7^{5}				0·54			
						4·3				0·49^{5}			
						3·7				0·51^{5}			
						4·05				0·51^{5}			
						3·7^{5}				0·59			
						4·3^{5}	(0·0011)	(175 cm³)			(100 cm²)		
						4·0	4·4	0·1^{25}	4·2^{75}	0·53	0·08	0·45	1·8^{75}

zweimal soviel Adsorptionsstellen als es Chlorionen gibt, also die Anzahl Adsorptionsstellen ist gegeben durch 4 m_A.

Bei 5·1° C aber sind bei einem relativen Joddruck $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}59$, also einem kleineren Wert, schon 65 % der vorhandenen Adsorptionsstellen besetzt.

Wir erhalten also hier wieder das schon früher gefundene Resultat, dass bei höherer Temperatur der Dampfdruck einer gegebenen adsorbierten Menge Jod weniger stark ansteigt, als der Dampfdruck des festen Jods.

§ 6. Die Adsorptionsisostere.

Um aus den Resultaten von Tabelle 2 und 1 die Gestalt einer Adsorptionsisostere abzuleiten, berechnen wir aus den bei 5·1° C erhaltenen Resultaten zuerst den relativen Joddruck, bei dem ebenfalls 57 % der Adsorptionsstellen besetzt sind. Dazu müssten wir eigentlich die Gleichung der Isotherme bei 5·1° C kennen. Da es hier aber eine ziemlich kleine Korrektion auf den bei dem Versuch angewandten $\frac{p}{p_0}$ ist, können wir hier ohne Gefahr für Fehler die Isothermengleichung für 2·5° C anwenden, die früher bestimmt wurde zu

$$\log\left(-\log \frac{p}{1{\cdot}45\, p_0}\right) = m\beta + 0{\cdot}42,$$

welche Formel jetzt auch als Interpolationsformel aufgefasst werden muss.

Setzt man in dieser Formel $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}59$ und $m = 0{\cdot}65$ (65 % der Adsorptionsstellen besetzt), so findet man für:

$$\beta_{5\cdot1^\circ\,\mathrm{C}} = -1{\cdot}27^5.$$

Hieraus folgt wieder, dass 57 % der Adsorptionsstellen besetzt sind, wenn $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}46^5$. Da nun bei 5·1° C $p_0 = 0{\cdot}045^5$ mm, ist also dabei $p = 0{\cdot}021$ mm.

Ebenso können wir für 20° C berechnen, bei welchem Druck 57 % der Adsorptionsstellen besetzt sind. Es sind bei dieser Temperatur gerade alle besetzt ($m = 1$), wenn $\frac{p}{p_0} = 1$; β berechnet sich also zu:

$$\beta_{20^\circ\,\mathrm{C}} = -1{\cdot}42^3.$$

Der Druck, bei dem 57% bedeckt ist, berechnet sich daraus zu 0·060 mm $\left(\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}32;\ p_0 = 0{\cdot}188 \text{ mm}\right)$.

In Tabelle 3 sind nun die Daten für die Isosterenberechnung vereinigt.

Tabelle 3.

t^0	T^0	$\frac{1}{T}$	p	$\log p$
− 9·5	263·5	0·00380	0·0061^{5}	− 2·21
5·1	278·1	0·00360	0·021	− 1·68
20	293	0·00342	0·060	− 1·22

Die Gleichung für die Isostere bei einer Bedeckung von 57% der Adsorptionsstellen berechnet sich daraus zu:

$$\log p_{0\cdot57} = -\frac{2600}{T} + 7{\cdot}7.$$

In Fig. 1 ist diese Isostere durch Kurve *a* wiedergegeben; Kurve *b* stellt die Dampfdrucklinie des festen Jods vor.

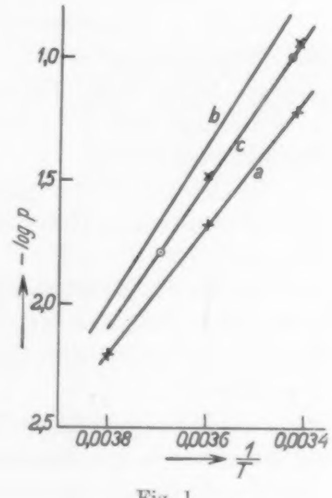


Fig. 1.

Die frühere Bestimmung der Adsorptionsisostere für eine adsorbierte Menge von 0·74 der bei Zimmertemperatur maximalen Menge, also wie wir jetzt sagen können, eine Bedeckung von 74% der Adsorptionsstellen, hatte als Resultat gegeben:

$$\log p_{0\cdot74} = -\frac{3025}{T} + 9{\cdot}4.$$

Berechnen wir aus den oben erwähnten Versuchen bei 5·1° C und Zimmertemperatur mit Hilfe der Isothermengleichungen die Drucke, bei denen 74% der Adsorptionsstellen bedeckt sind, so berechnet sich hieraus für die Adsorptionsisostere bei dieser Bedeckung:

$$\log p_{0\cdot74} = -\frac{3000}{T} + 9{\cdot}3,$$

in bester Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Resultat. In Kurve *c* der Fig. 1 stellen die Kreise die früher bestimmten Punkte, die liegenden Kreuze die neuen Punkte vor.

Es sei noch hervorgehoben, dass aus dem oben gefundenen Wert $\beta_{5\cdot1^\circ C} = -1\cdot27^5$ folgt, dass bei der Temperatur 5·1° C die maximale Zahl Jodatome, die adsorbiert werden können $\left(\frac{p}{p_0} = 1\right)$, 95% der Adsorptionsstellen beträgt. Ausdrücklich muss noch betont werden, dass die Tatsache, dass bei Zimmertemperatur gerade eine 100%ige Bedeckung gefunden wird, als reiner Zufall angesehen werden muss.

§ 7. Zusammenfassung.

1. Eine Vergleichung der Alizarinmengen, die an eine vakuumsublimierte $BaCl_2$-Oberfläche gebunden werden können mit den Jodmengen, die maximal adsorbiert werden können, lehrt, dass 4 Atome Jod den Platz von 1 Molekül Alizarin einnehmen können.

2. Da 1 Alizarinmolekül 2 Chlorionen der Oberfläche ersetzt und die Adsorption zwischen den Chlorionen erfolgen kann, wodurch es zweimal soviel Adsorptionsstellen als Chlorionen gibt, ist bei der maximalen Menge Jod, die adsorbiert werden kann, gerade eine einatomige Schicht voll besetzt.

3. Die früher gefundene Isothermengleichung, welche die Isothermen gut wiedergibt, muss daher als Interpolationsformel aufgefasst werden.

4. Die mittlere Lamellendicke des vakuumsublimierten Bariumchlorids ist also nur 5 bis 11 Moleküle (von der Sublimierungsgeschwindigkeit abhängig); die spezifische Oberfläche berechnet sich zu 100 bis $250 \cdot 10^4$ cm²/g.

5. Die bei niedrigeren Temperaturen bestimmten Jodadsorptionen an Oberflächen von bekannter Grösse bestätigen das schon früher gefundene Resultat, dass die Jodadsorption endotherm ist gegenüber der Verdampfung, d. h. dass die Benetzungswärme negativ ist.

Zum Schluss möchte ich hier den Herren J. Broos und J. J. A. Jonkers, die mich bei der Durchführung der Versuche wesentlich unterstützt haben, herzlich danken.

Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen in verschiedenen Wertigkeitsstufen.

Von

H. Ley und B. Arends.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 31.)

Schwefelwasserstoff besitzt in Lösung Selektivabsorption bei 189 mμ; im Gebiet 190 bis 225 mμ liegen auch die Absorptionsbanden der (Alkyl-) Derivate des Schwefelwasserstoffs (S^{2-}). Durch Salzbildung erleidet die Absorption des Schwefelwasserstoffs und des Äthylsulfhydrats starke Rotverschiebung. Wesentlich verschieden verhalten sich die koordinativ gesättigten Verbindungen des sechswertigen Schwefels (S^{6+}), z. B. die Sulfate und Alkylsulfate, deren Absorptionsbanden erst im praktisch nicht erreichbaren Ultraviolett liegen; ähnlich verhalten sich wahrscheinlich die Sulfoniumsalze.

Der Befund einer früheren Untersuchung[1]), dass Hydroxylion eine im Vergleich zum Wasser sehr verstärkte Absorption mit einem intensiven Maximum bei 186 mμ (log ε etwa 3·7) aufweist, bestimmte uns, die Absorption des Hydrosulfidions SH' zu messen und im Zusammenhang damit die charakteristische Absorption des Schwefels in einigen seiner Wertigkeitsformen an typischen anorganischen und organischen Verbindungen in Lösung festzustellen.

1. Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung absorbiert beträchtlich stärker als Wasser. Die Messungen wurden bis 222 mμ mit Hilfe des Quarzspektrographen, bei kurzen Wellenlängen im Vakuumspektrographen durchgeführt; wegen der besonders unter Wirkung kurzwelliger Strahlung sehr bald einsetzenden Photolyse sind die im Fluoritspektrographen vorgenommenen Messungen schwierig. Nach einer Belichtungszeit von 6 bis 7 Minuten traten bei einer Schichtdicke von 0·1 cm Gasblasen auf unter gleichzeitiger schwacher Trübung infolge Abscheidung von Schwefel. Es wurden deshalb nach Möglichkeit nur kurze Belichtungszeiten gewählt und die Lösung für jede Aufnahme erneuert. Diese Massnahme wurde übrigens auch bei allen anderen, mit Hilfe des Vakuumspektrographen ausgeführten Mes-

[1]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929.

sungen vorgenommen. Die Lösungen wurden sofort nach der titrimetrisch ermittelten Gehaltsbestimmung gemessen. Die Resultate sind in der Tabelle 1 enthalten[1]).

Tabelle 1. Schwefelwasserstoff in Wasser.
$c = 0.034$ bis 0.0052 mol. $d = 10$ bis 0.1 cm.

log ε	λ	log ε	λ	
1. Messungen am Quarzspektrographen				
0·041	2630	1·251	2440	
0·251	2610	1·549	2384	
0·549	2558	1·850	2325	
0·850	2508	2·072	2272	
1·072	2469	2·251	2220	
2. Messungen am Vakuumspektrographen				
2·369	2185	2·988	2002	
2·481	2155	3·068	1978	
2·590	2115	3·133	1935	1845
2·767	2070	3·180	1922	1875
2·879	2035			

Wie die Kurve (Fig. 1) erkennen lässt, ist die Lösung durch ein Maximum bei 189 mμ (log ε etwa 3·2) ausgezeichnet.

Die zu den Messungen benutzten wässerigen Lösungen von Schwefelwasserstoff wurden folgendermassen gewonnen: Aus einer frisch hergestellten, konzentrierten wässerigen Schwefelwasserstofflösung wurde das Gas durch Erwärmen ausgetrieben und in Leitfähigkeitswasser übergeleitet. Bei den Messungen von Schwefelwasserstoff in Hexan wurde dieselbe Reinigungsmethode benutzt. Zur Trocknung wurde das Gas durch einen mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Trockenturm geleitet.

2. Keine wesentliche Verschiedenheit fanden wir für die Absorption von Schwefelwasserstoff in Hexan (siehe Fig. 1). Das Resultat steht im Widerspruch mit Messungen von Warburg und Rump[2]), die die Photolyse des Schwefelwasserstoffs in Wasser und Hexan gemessen und gefunden haben, dass die Lösung in Hexan dem Äquivalentgesetz gehorcht, in Wasser jedoch nicht. Die Verfasser führen dieses Verhalten darauf zurück, dass Schwefelwasserstoff mit

[1]) Über die Bedeutung von ε siehe Z. physikal. Ch. (B) **6**, 241. 1929.
[2]) E. Warburg und W. Rump, Z. Physik 58, 291. 1929.

Wasser Solvate bildet, nicht aber mit dem indifferenten Hexan. Für die Lösungen in Wasser und Hexan fanden sie folgende Werte:

	λ 253	222	207
log ε (Hexan) . .	0·141	2·334	2·593
log ε (Wasser) . .	0·643	2·053	2·495

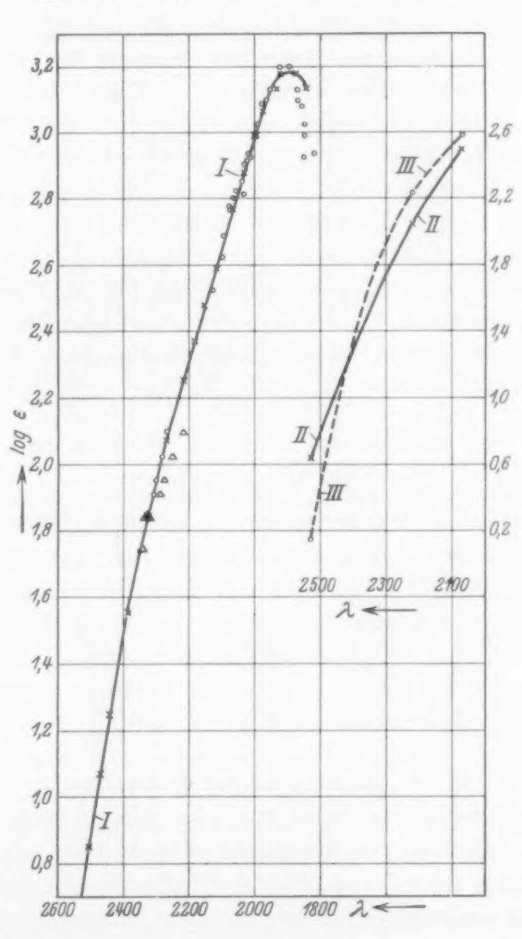


Fig. 1. I = Schwefelwasserstoff. ×——× in Wasser, ∘∘∘∘ in Hexan (oberhalb log ε = 2·52 Messung am Vakuumspektrographen, Lösung nach jeder Belichtung erneuert). Von log ε = 1·75 bis 2·1 Messung am Quarzspektrographen. ∘∘∘∘ in Hexan, Lösung nach jeder Belichtung erneuert, △△△△ in Hexan, Lösung nicht erneuert. II = Schwefelwasserstoff in Wasser, III = Schwefelwasserstoff in Hexan, II und III: nach Warburg und Rump.

Danach ist die Extinktion der wässerigen Lösung für längere Wellen ($\lambda = 253$) grösser, für kürzere Wellen ($\lambda = 222$ bis 207) kleiner als die der Hexanlösung.

Die Messungen der Hexanlösungen gestalteten sich besonders schwierig, da sich die Konzentrationsänderungen bzw. die chemische Zersetzung besonders bemerkbar machten; deshalb wurde auch bei den Messungen am Quarzspektrographen die Lösung nach jeder einzelnen Belichtung erneuert. Auch hier wurden die Lösungen gleich nach der analytischen Bestimmung ihrer Konzentration gemessen. Eine Übersicht über die Grösse des durch Konzentrationsänderung bedingten Fehlers möge folgendes Beispiel geben (siehe Tabelle 2).

Bei einer Messreihe I am Quarzspektrographen wurde für alle Aufnahmen die gleiche Lösung verwendet. Bei einer anderen Messreihe II wurde die Lösung nach jeder Belichtung erneuert. Wie die graphische Darstellung erkennen lässt (siehe Fig. 1), liegen im Fall II sämtliche Messpunkte auf der Kurve der wässerigen Lösung III, während im Fall I die Extinktionswerte entsprechend der Häufigkeit der Belichtung kleiner werden.

Tabelle 2. Schwefelwasserstoff in Hexan und Wasser.
$c = 0{\cdot}016$ mol. $d = 0{\cdot}5$ cm.

log ε	Lösung in Hexan I	Lösung in Hexan II	Lösung in Wasser III
	λ	λ	λ
1·745	2338	2338	2340
1·846	2327	2326	2323
1·910	2290	2308	2308
1·957	2277	2303	2296
2·022	2252	2285	2280
2·099	2221	2270	2260

Die Extinktion des Maximums der Hexanlösung konnte infolge der Versuchsschwierigkeiten nicht exakt festgelegt werden. Der Mittelwert einer grossen Zahl von Messungen stimmt aber mit dem für die wässerige Lösung gefundenen Wert befriedigend überein.

Wenn dem von uns gefundenen geringen Unterschied zwischen der Absorption des Schwefelwasserstoffs in Wasser und Hexan reelle Bedeutung zukommt, so ist dieses Resultat immerhin auffällig mit Rücksicht darauf, dass Schwefelwasserstoff nach Messungen von v. BRAUNMÜHL[1]) ein verhältnismässig grosses Dipolmoment $1{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ besitzt.

[1]) J. H. v. BRAUNMÜHL, Physikal. Z. 28, 141. 1927.

3. **Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid.** Wässerige Lösungen von Natriumsulfid geben eine wesentlich veränderte Absorption, wie Tabelle 3 erkennen lässt (siehe Fig. 2).

Tabelle 3. Natriumsulfid Na_2S in Wasser.
$c = 0·0568$ bis $0·00057$ mol. $d = 2$ bis $0·1$ cm.

log ε	λ	log ε	λ
1. Messungen am Quarzspektrographen			
0·693	2760	2·470	2598
0·946	2745	2·628	2580
1·247	2720	2·770	2560
1·517	2693	2·994	2519
1·628	2684	3·247	2476
1·770	2672	3·406	2435
1·994	2650	3·517	2405
2·170	2627	3·628	2340 2215
2. Messungen am Vakuumspektrographen			
3·535	2133 2075	3·836	1987
3·599	2165 2040	3·900	1947
3·644	2210 2030	3·945	1918
3·677	2012	3·978	1875
3·724	1987		

Die Lösungen wurden hergestellt durch Zugabe der berechneten Menge reinster Natronlauge zu einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelwasserstoff. Bei den Messungen am Quarzspektrographen (bis $\log \varepsilon = 3·63$) wurden auch Messungen mit Überschuss an Natronlauge bis zu 410 Molen vorgenommen. Die Absorption dieser Lösungen war im Gebiet geringerer Extinktionen (etwa $\log \varepsilon = 2·5$) innerhalb der Fehlergrenze ungefähr die gleiche wie bei den Lösungen ohne Überschuss an Alkali. Bei den Lösungen mit Überschuss von Natronlauge, wo also die Konzentration der S''-Ionen grösser ist, scheint aber eine Erhöhung des Maximums einzutreten. Bei den Messungen am Flussspatspektrographen wurden die Lösungen ohne Überschuss von Alkali (entsprechend Na_2S) untersucht. Wenig verschiedene Werte wurden an reinen Merckschen Präparaten von Natriumsulfid beobachtet, die nochmals umkristallisiert wurden. Bei Belichtung am Vakuumspektrographen (mit geringer Entfernung der Lichtquelle von der Küvette) trat bei einer Schichtdicke von 100 μ schon nach $1^1/_2$ Minuten lebhafte Gasbildung (ohne Trübung) auf. Bei 2 und 1 mm Schichtdicke wurde diese selbst bei einer Belichtungszeit von 5 bis 6 Minuten nicht beobachtet.

Die bei 189 mμ gefundene Eigenschwingung beim Schwefelwasserstoff gehört zufolge der äusserst kleinen Dissoziationskonstante[1] $9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ $(H^{\cdot}.HS'/H_2S)$ dem undissoziierten Molekül an.

Die Lösung des Natriumsulfids Na_2S kann, der sehr kleinen zweiten Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs entspre-

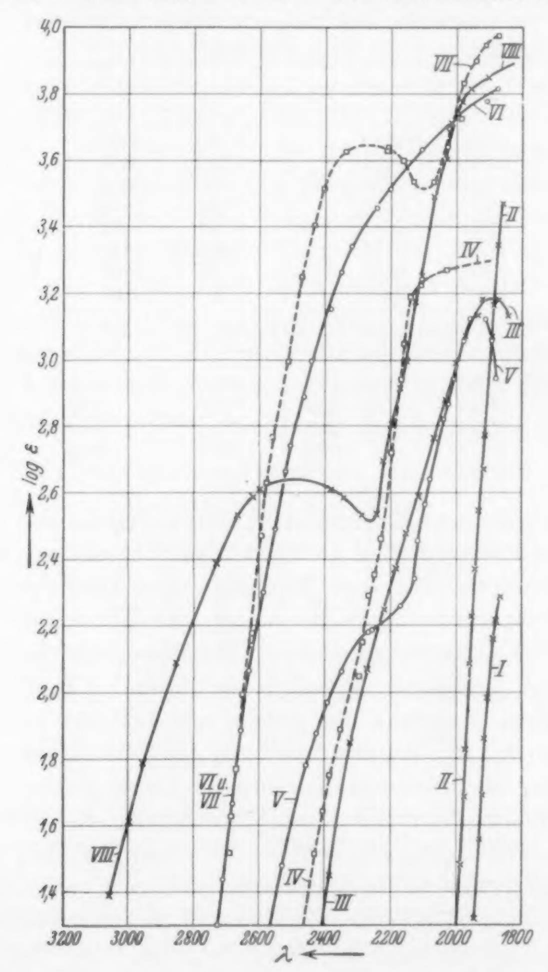


Fig. 2. I = K_2SO_4 und Na_2SO_4 in Wasser. II = Triäthylsulfoniumchlorid in Wasser. III = Schwefelwasserstoff in Wasser und Hexan. IV = Diäthylsulfid in Alkohol. V = Äthylmercaptan in Alkohol. VI = ○——○ Natriummercaptid in Alkohol. VII = □— —□ Natriumsulfid in Wasser. VIII = Diäthyldisulfid in Alkohol.

[1]) F. Auerbach, Z. physikal. Ch. **49**, 217. 1904.

chend[1]), als völlig in Hydrosulfid $NaSH$ und Natronlauge gespalten angenommen werden. Die bei 227 mμ gefundene Eigenschwingung ist daher dem Hydrosulfidion SH' zuzuschreiben. Der Vorgang:

$$H_2S \rightarrow SH' + H^{\cdot}$$

ist somit ganz analog dem früher untersuchten:

$$OH_2 \rightarrow OH' + H^{\cdot}$$

mit einer erheblichen Rotverschiebung der Absorption verbunden.

Die Deutung des Spektrums des SH'-Ions bereitet vorläufig Schwierigkeiten. Der Verlauf seiner Absorptionskurve weist darauf hin, dass in der Höhe von 180 mμ noch ein zweites, allerdings nicht exakt fassbares Maximum vorhanden ist, dem wahrscheinlich auch beim Schwefelwasserstoff noch ein kurzwelligeres Absorptionsgebiet entsprechen wird.

Dem OH'-Ion (Maximum bei 186 mμ, log ε_{max} etwa 3·6) gegenüber ist beim SH'-Ion ($\lambda_{max} = 227$ mμ, log $\varepsilon_{max} = 3·65$) eine Verschiebung der Absorption nach langen Wellen eingetreten, die nach allen Analogien zu erwarten war. Dem sehr erheblichen optischen Effekt der Salzbildung

$$SH_2 + OH' \rightarrow SH' + H_2O$$

kommt ein allgemeines Interesse zu, da es sich um eine besonders einfache Reaktion handelt, im wesentlichen um die Loslösung eines $H^{\cdot}$-Ions aus einem aus drei Atomen bestehenden Molekül, etwa im Sinne des Elektronenschemas:

$$H:\ddot{\underset{..}{S}}:H \rightarrow [H:\ddot{\underset{..}{S}}:]' + H^{\cdot} \quad (\text{bzw. } [H \cdot H_2O]^{\cdot},$$

wobei sich mit der Ionenbildung auch der Hydratationszustand wesentlich ändern wird.

Die mit der Salzbildung verbundene, sehr erhebliche Rotverschiebung, die etwa 380 Å beträgt[2]), wird erst einer näheren Deutung fähig sein, wenn es gelingt, den Elementarprozess festzustellen, dem die Bande des Schwefelwasserstoffs bei 189 mμ ihre Entstehung verdankt. Irgendwelche Erklärungsversuche auf Grund einer primitiven Chromophortheorie (Übergang eines apolaren in ein polares System) können bei derartig einfach gebauten Verbindungen kaum etwas Wesentliches zur Klärung der Frage beitragen.

---

[1]) F. W. Küster und E. Heberlein, Z. anorg. Ch. **43**, 53. 1905. J. Knox, Trans. Farad. Soc. **4**, 251. 1908. [2]) Der optische Effekt bei der Salzbildung des Schwefelwasserstoffs ist sehr viel grösser, als er bei anderen schwachen Säuren, z. B. bei Phenol beobachtet wurde.

4. Äthylmercaptan $C_2H_5.SH$. Von einfachen organischen Derivaten des Schwefelwasserstoffs wurde Äthylmercaptan in alkoholischer Lösung untersucht. Es kam ein reines Kahlbaumsches Präparat zur Verwendung, das noch mehrmals destilliert wurde (Sdp. $=36{\cdot}8°$ bis $37°$).

Tabelle 4. $C_2H_5.SH$ in Äthylalkohol.
$c=0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}081$ mol. $d=1$ cm bis $50\,\mu$.

log ε	λ	log ε	λ	
1. Messungen am Quarzspektrographen				
−0·027	2750	1·782	2459	
+0·183	2720	1·878	2428	
0·484	2675	1·973	2393	
0·782	2638	2·065	2348	
0·882	2625	2·179	2268	
1·179	2580	2·183	2252	
1·480	2530			
2. Messungen am Vakuumspektrographen				
2·263	2170	2·821	2042	
2·344	2125	2·865	2025	
2·455	2120	2·946	2012	1887
2·564	2097	3·057	1980	1895
2·645	2082	3·122	1962	1915

Das Maximum des kurzwelligen Bandes bei $\lambda=193{\cdot}5\ m\mu$ (log ε $=3{\cdot}13$) weicht nicht wesentlich von dem des Schwefelwasserstoffs ab, daneben weist die Kurve bei niedrigeren Extinktionswerten noch auf die Andeutung eines Bandes bei etwa 225 mμ hin (log ε etwa 2·2, siehe Fig. 2). Ob dieses Band etwa der Bindung R--S— ($R=$Alkyl) zuzuordnen ist, bleibt vorläufig zweifelhaft (siehe S. 320).

Auch die Kurve des Mercaptans erleidet durch Salzbildung

$$C_2H_5SH \rightarrow C_2H_5S'$$

eine beträchtliche Rotverschiebung.

Natriummercaptid wurde durch Zugabe äquivalenter Menge Natriumäthylat zu der Lösung des Äthylmercaptans in Alkohol dargestellt.

Die Kurve verläuft bei kleinen ε-Werten ziemlich steil und wenig abweichend von der des Natriumsulfids. Bei log ε etwa 2·8 wird der Verlauf flacher, was vielleicht auf eine Überlagerung der beiden Maxima hinweist (siehe Fig. 2).

5. Messungen am Diäthylsulfid $(C_2H_5)_2S$ ergaben wenig übersichtliche Resultate. Das dem C_2H_5SH zukommende Band ist völlig

Tabelle 5. Natriummercaptid in Äthylalkohol.
$c = 0·036$ bis $0·0036$ mol. $d = 1$ cm bis $50\ \mu$.

log ε	λ	log ε	λ
1. Messungen am Quarzspektrographen			
1·189	2735	2·666	2523
1·300	2728	2·743	2511
1·442	2711	2·888	2465
1·666	2684	2·999	2445
1·888	2657	3·154	2380
2·064	2633	3·263	2350
2·141	2627	3·344	2320
2·300	2588	3·455	2246
2·490	2550	3·520	2202
2. Messungen am Vakuumspektrographen			
3·633	2110	3·775	1907
3·697	2022	3·822	1878
3·742	2002		

verschwunden. Unterhalb $\log \varepsilon = 2·2$ absorbiert das Diäthylsulfid schwächer als Mercaptan, oberhalb dieser Grenze kehrt sich das Verhältnis um. Der flache Verlauf der Kurve bei hohen Extinktionswerten deutet auf ein Maximum hin, das aber nicht exakt nachgewiesen werden konnte (siehe Fig. 2).

Tabelle 6. Diäthylsulfid in Alkohol.
$c = 0·257$ bis $0·0064$ mol. $d = 1$ cm bis $50\ \mu$.

log ε	λ	log ε	λ
1. Messungen am Quarzspektrographen			
0·592	2571	1·893	2355
0·751	2546	2·038	2296
1·038	2500	2·149	2288
1·291	2462	2·291	2268
1·515	2430	2·353	2250
1·640	2407	2·459	2230
1·751	2388	2·719	2202
2. Messungen am Vakuumspektrographen			
2·941	2169	3·226	2110
3·052	2160	3·273	2030
3·192	2140		

6. Diäthyldisulfid $C_2H_5 . S . S . C_2H_5$ hat nach unseren Messungen (siehe Fig. 2) ein breites Band bei $\lambda = 249$ mμ ($\log \varepsilon = 2·63$).

Ein weiteres Band liegt unterhalb 185 mμ; es konnte nicht exakt festgelegt werden. Die Werte oberhalb $\log \varepsilon = 3·6$ waren nicht genau

reproduzierbar, das Maximum des kurzwelligen Bandes dürfte zwischen log $\varepsilon = 3{\cdot}8$ und $3{\cdot}95$ liegen. Die Extinktionskurve des Disulfids in wässerigem Alkohol (50 Volumproz.) — gemessen bis log ε etwa $2{\cdot}6$ — ist identisch mit der in absolutem Alkohol.

Tabelle 7. $C_2H_5.S_2.C_2H_5$ in absolutem Alkohol.
$c = 0{\cdot}100$ bis $0{\cdot}01$ mol. $d = 1$ cm bis $50\ \mu$.

log ε	λ	log ε	λ
1. Messungen am Quarzspektrographen			
0·788	3226	2·086	2852
1·086	3134	2·387	2728
1·387	3058	2·533	2670 2288 2246 etwa
1·609	2995	2·587	2618 2346
1·788	2954	2·609	2600 2380
2. Messungen am Vakuumspektrographen			
2·695	2225	3·602	2030
2·806	2197	3·709	2018
2·915	2175	3·774	1985
2·996	2155	3·818	1960
3·172	2127	3·851	1905
3·249	2108	3·899	1850
3·491	2070		

Das Präparat wurde nach E. Courant und V. v. Richter[1]) dargestellt (Sdp. = 151°).

Von den organischen, völlig farblosen Disulfiden vom Typus $C_2H_5.S_2.C_2H_5$ sind in optischer und chemischer Beziehung völlig verschieden die anorganischen Derivate $Me.S_2.Me$ (wo Me ein Alkalimetall bedeutet), die in wässeriger Lösung das Ion S_2'' enthalten dürften.

Auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten vermag man sich über die Farbe der anorganischen Disulfide bzw. ihrer Ionen kein klares Bild zu machen. Nach Untersuchungen von Thomas und Mitarbeitern[2]) u. a. sind die Disulfide des Natriums, Kaliums und Ammoniums gelbe Kristalle, die sich mit gleicher Farbe in Wasser lösen. Andererseits beschreiben Biltz und Wilke-Dörfurt[3]) ein farbloses, festes Caesiumdisulfidhydrat $Cs_2S_2.H_2O$, das in Wasser völlig farblose Lösungen bildet.

[1]) E. Courant und V. v. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3178. 1885.
[2]) A. Rule u. J. S. Thomas, J. chem. Soc. London **105**, 177. 1914. Daselbst weitere Literatur über Polysulfide. J. S. Thomas und W. R. Riding, J. chem. Soc. London **123**, 1726. 1923.
[3]) W. Biltz u. E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. Ch. **50**, 67. 1906.

Ob es sich hier etwa um eine Isomerie innerhalb der Gruppierung $-S_2-$ handelt, kann erst durch weitere Untersuchungen erwiesen werden; eine eingehende optische Untersuchung der anorganischen Polysulfide ist in Angriff genommen.

Noch andere organische Disulfide, wahrscheinlich von der Konstitution $R.S.S.R$, wo R ein Kohlenwasserstoffrest bedeutet, sind, worüber später zu berichten ist, durch das bei 249 mμ liegende Band ausgezeichnet, das somit für jene Gruppierung charakteristisch ist. Dieses Band entspricht wahrscheinlich dem Bande 225 mμ des Äthylmercaptans, das infolge der Nähewirkung der beiden Absorptionszentren (S) eine Verschiebung nach Rot erlitten hat.

7. Schwefel in koordinativer Bindung. Nach den bisherigen Beobachtungen hat der zweiwertige Schwefel in Schwefelwasserstoff und seinen Derivaten Eigenschwingungen im Gebiet 189 bis 225 mμ[1]. Man kann in diesen Verbindungen ein vollständiges Oktett des Schwefels annehmen, das z. B. im $CH_3.S.CH_3$ noch zwei freie Elektronenpaare enthält, entsprechend folgender Formel:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & & & H & & \\ & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \\ H & : & C & : & S & : & C & : & H \\ & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \\ & & H & & & & H & & \end{array}$$

Durch Addition von CH_3Cl entsteht das stabile Kation:

$$\left[\begin{array}{ccccccccc} & & H & & & & H & & \\ & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \\ H & : & C & : & S & : & C & : & H \\ & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \\ & & H & & H : C : H & & H & & \\ & & & & \cdot\cdot & & & & \\ & & & & H & & & & \end{array}\right]^{\cdot},$$

in dem nur noch ein einziges freies Elektronenpaar vorhanden ist. Dieser Änderung entspricht eine grössere Sättigung, die sich optisch in einer Verschiebung der Absorption nach kurzen Wellen auswirkt.

Die Messungen am Triäthylsulfoniumchlorid $[S(C_2H_5)_3]Cl$ ergaben im Vergleich mit der Absorption des Schwefelwasserstoffs eine stärkere Verschiebung des aufsteigenden Astes der Bande nach kurzen Wellen. Das Absorptionsmaximum konnte nicht erreicht werden; es liegt wahrscheinlich bei hohen ε-Werten. Der Verlauf der Kurve des Sulfoniumsalzes ist wesentlich steiler als bei den Sulfiden (siehe Fig. 2).

[1]) Wobei zu beachten ist, dass diesen Eigenschwingungen noch weitere im kurzwelligen Ultraviolett folgen werden.

Tabelle 8. **Triäthylsulfoniumchlorid in Wasser.**
$c = 1.002$ bis 0.004 mol. $d = 0.2$ und 0.1 cm.

log ε	λ	log ε	λ
Messungen am Vakuumspektographen			
0·591	2054	2·371	1942
0·780	2037	2·547	1935
0·999	2015	2·672	1916
1·288	2008	2·768	1914
1·478	1987	3·070	1896
1·686	1974	3·167	1885
1·828	1972	3·343	1875
2·084	1959	3·468	1860
2·226	1955		

Ein Kation der Zusammensetzung

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ H_3C : \ddot{\underset{..}{S}} : CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right]^{\cdot\cdot}$$

ist nicht stabil[1]), wahrscheinlich würde es infolge der hohen Sättigung optisch durchlässiger sein als das Sulfoniumion. Ein Gegenstück zu dem letzten, zweiwertigen Kation ist das gleichwertige Sulfation

$$\left[\begin{array}{c} O \\ O : \ddot{\underset{..}{S}} : O \\ O \end{array}\right]'' ,$$

das nach allen bisherigen Beobachtungen äusserst durchlässig ist. Ein sehr reines, Kahlbaumsches Präparat von Natriumsulfat,

$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ ergab im Vakuumspektrographen gemessen folgende in Tabelle 9 unter I verzeichneten Werte, die sich nach wiederholtem Umkristallisieren nicht änderten (siehe unter II der Tabelle 9, Fig. 2).

Die Absorptionskurve des **Kaliumsulfats** ist identisch mit der des Natriumsulfats. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt (siehe Fig. 2).

Konzentrierte Lösungen der Sulfate haben wir nicht gemessen, doch ist es nach dem folgenden sicher, dass diese in dem untersuchten Gebiet ebenfalls nicht selektiv absorbieren.

Sehr durchlässig erwiesen sich auch die **Hydrosulfate** des **Kaliums und Natriums**, $KHSO_4$ und $NaHSO_4$.

Von ersterem stand ein äusserst reines Präparat von Kahlbaum zur Verfügung, das in wässeriger Lösung von der Konzentration $c = 2.0$

[1]) Siehe G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. 1927.

Tabelle 9. Natriumsulfat in Wasser.

I. $c = 0·2816$ bis $0·0704$ molar $d = 0·2$ und $0·1$ cm		II. $c = 0·295$ bis $0·0738$ molar $d = 0·2$ und $0·1$ cm	
$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
Messungen am Vakuumspektographen			
1·029	1965	1·009	1975
1·205	1957	1·185	1962
1·330	1950	1·310	1950
1·506	1940	1·486	1942
1·631	1925	1·611	1928
1·807	1918	1·787	1923
1·932	1906	1·912	1905
2·108	1890	2·088	1892
2·233	1875	2·213	1878

Tabelle 10. Kaliumsulfat in Wasser.

$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ
Messungen am Vakuumspektrographen			
0·382	2010	1·033	1960
0·493	1997	1·081	1957
0·558	1995	1·257	1952
0·602	1993	1·382	1944
0·635	1990	1·558	1930
0·683	1986	1·683	1920
0·780	1986	1·859	1915
0·891	1975	1·984	1905
0·956	1968	2·160	1887
1·000	1062	2·285	1865

und $d = 10$ und 5 cm am Quarzspektrographen untersucht wurde; die Lösung ist im Gebiet $\varepsilon = -1·44$ bis $-0·93$ bis zur Grenze der Durchlässigkeit der Apparatur völlig durchlässig. Das gleiche Resultat ergab ein Kahlbaumsches Präparat von Natriumhydrosulfat, $c =$ etwa 3·0 mol., $d = 5$ und 3 cm; zwischen $\log \varepsilon = -1·43$ bis $-0·89$ völlige Durchlässigkeit bis 220 mμ.

Dieses Resultat steht im Widerspruch mit Messungen, die kürzlich von Lorenz und Samuel[1]) veröffentlicht sind und nach denen Natriumhydrosulfat in konzentrierten Lösungen zwei Banden bei 250 und 330 mμ aufweist.

Danach ist es aber auch ausgeschlossen, dass in diesen Lösungen merkliche Konzentrationen von

```
O       O–H
    S
O       O'Na
```

[1]) L. Lorenz und R. Samuel, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 219. 1931.

vorhanden sind mit einer Art von apolarer Bindung $S-O-H$, die in ähnlicher Form auch in den Sulfiten vorkommen soll; $NaHSO_3$ zeigt ein Band bei 250 mμ, allerdings bei wesentlich höheren ε-Werten. Zwischen den Absorptionsspektren der koordinativ gesättigten Sulfate mit S^{6+} als Zentralatom und den Sulfiten mit S^{4+} dürften im Gebiet kurzer Wellen überhaupt keine Beziehungen bestehen.

In diesem Zusammenhang soll noch mitgeteilt werden, dass auch Methylsulfat $(CH_3)_2SO_4$ im Gebiet bis 220 mμ völlig durchlässig ist, während ihm nach Lorenz und Samuel ein Band bei 273 mμ zukommen soll. Zu unseren lediglich orientierenden Messungen diente ein reines Präparat von Kahlbaum, das homogen bei $d = 1$ und 0·1 cm untersucht und dessen Molarität zu 10·6 angenommen wurde. Zwischen $\log \varepsilon = -1·28$ und $-0·96$ bzw. $-0·28$ und $+0·04$ war keine Andeutung eines Bandes vorhanden[1]).

Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass das Ion $[SO_4]''$ und die apolare Verbindung $O_2S(OCH_3)_2$ sehr ähnlich absorbieren und bei den Sulfaten somit prinzipiell andere Verhältnisse vorliegen als bei den Nitraten[2]), wo $[NO_3]'$ und $NO_2 . OCH_3$ bekanntlich wesentliche Verschiedenheiten in der Absorption aufweisen.

Eine derartige Schlussfolgerung ist jedoch nicht ohne weiteres zulässig, es sind hier erst die Messungen im Gebiet der Selektivabsorption des SO_4''-Ions abzuwarten.

Auf Grund unserer Befunde ist schliesslich auch der von Lorenz und Samuel angegebene Verlauf der Absorptionskurven des Natriumäthylsulfats $CH_3O . SO_2 . ONa$ völlig unwahrscheinlich.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, deren Fortführung in Angriff genommen ist, wieder aufrichtig zu danken.

[1]) Die abweichenden Resultate von Lorenz und Samuel erklären sich wahrscheinlich durch die Nichtbeachtung eines wesentlichen Umstands, dass bei den Absorptionsmessungen homogener Stoffe und konzentrierter Lösungen selbst äusserst geringe Verunreinigungen eine sehr verhängnisvolle Rolle spielen können, falls die Extinktionskoeffizienten dieser Verunreinigungen sehr gross sind. Siehe hierzu die Arbeiten von Fromherz und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929. (B) **9**, 289. 1930. [2]) Die Möglichkeit ist wohl zuzugeben, da SO_4'' weniger deformierbar sein dürfte als NO_3'.

Münster, Chemisches Institut der Universität.
November 1931.

Zur Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Bildung des Chlorwasserstoffs.

Von

Eduard Hertel.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 31.)

Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Chlorknallgasreaktion wurde gemessen bei Einstrahlung von Licht des Kontinuums und des Bandengebiets des Chlorspektrums. Die Gasgemische waren teils vom Sauerstoff sorgfältig befreit, teils wurde ihnen Sauerstoff in definierten Mengen zugesetzt.

Die Natur der Kettenreaktionen lässt ein getrenntes Studium der einzelnen Teilprozesse — Primärreaktion, Kette, Kettenabbruch — nur in den seltensten Fällen zu. Für die exakte Erforschung solcher Reaktionen ist es zweckmässig, die Bedingungen, unter denen sie verlaufen, so zu variieren, dass man innerhalb einer Versuchsreihe nur solche Änderungen vornimmt, die ausschliesslich auf einen bestimmten Elementarprozess Einwirkung haben, um so Erfahrungen über das Wesen des betroffenen Teilprozesses zu gewinnen. Eine der interessantesten Kettenreaktionen — die photochemische Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen — ist in letzter Zeit mehrfach unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden.

Bodenstein[1]) und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass der Kettenabbruch bei genügend grosser Konzentration von zusätzlichem Sauerstoff praktisch vollständig durch Verschwinden von Wasserstoffatomen — ausser bei sehr grossen Chlorüberschüssen — bei völliger Freiheit des Reaktionsgemisches von Sauerstoff vollständig durch Verschwinden von Chloratomen bewirkt wird. Lind[2]) und seine Mitarbeiter haben gefunden, dass sämtliche Erscheinungen, die an einem Gasgemisch zu beobachten sind — Empfindlichkeit (Kettenlänge), Temperaturkoeffizient — unabhängig von der Natur der Primärreaktion — photochemisch, radiochemisch — sind. Wenn wir auch heute über diese wichtigen prinzipiellen Tatsachen Sicherheit haben,

[1]) M. Bodenstein und W. Unger, Z. physikal. Ch. (B) 11, 253. 1930, daselbst frühere Literatur. [2]) Bardwell, Porter und Lind, J. Am. chem. Soc. 48, 2603. 1926. Lind und Livingston, J. Am. chem. Soc. 52, 593. 1930.

so fehlen uns zur vollständigen Durcharbeit des Gesamtproblems doch noch viele exakte Daten, die thermodynamisch-statistischen Überlegungen als Grundlage dienen könnten. Im folgenden ist der Versuch gemacht worden, einige exakte Werte für den Temperaturkoeffizienten der Chlorknallgasreaktion unter definierten Bedingungen bezüglich Kettenanfang und Kettenabbruch zu erhalten.

Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff wurde erstmalig von PADOA und BUTIRONI[1]) ermittelt. Die Autoren massen die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung im BUNSENschen Aktinometer an stöchiometrischen Gasgemischen bei 40°, 30°, 20° und 10° bei Einwirkung von Licht verschiedener Spektralbereiche. Als Lichtfilter dienten absorbierende wässerige Lösungen von Salzen und Farbstoffen. Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass der Temperaturkoeffizient von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängt:

Wellenlängenbereich . .	550 bis 530	490 bis 470	460 bis 440
Temperaturkoeffizient .	1·50	1·31	1·21

Wie die der Arbeit von PADOA und BUTIRONI entnommene Tabelle zeigt, haben die Autoren Spektralbereiche gewählt, von denen der erste ins Bandengebiet, der zweite teils ins Bandengebiet, teils ins Kontinuum, der dritte ins Kontinuum des Chlorabsorptionsspektrums fällt. Setzen wir den Fall, dass die Chlorknallgasreaktion bei Einstrahlung von Licht des Kontinuums einen anderen Temperaturkoeffizienten hat als bei Einstrahlung von Licht des Bandengebiets, was auf Grund der Untersuchungen von BODENSTEIN und UNGER (loc. cit.) bzw. HERTEL[2]) wegen der Verschiedenheit der Kinetik der Vorgänge zu erwarten ist, so erklärt sich der Wert für das Übergangsgebiet an der Konvergenzstelle als ein Mischwert. Es war erwünscht, Werte für den Temperaturkoeffizienten im Bandengebiet und im Kontinuum neu zu bestimmen, da zu den Versuchen von PADOA und BUTIRONI elektrolytisch gewonnene Gasgemische verwandt wurden, die vermutlich nicht frei von Sauerstoff waren. LIND und LIVINGSTON (loc. cit.) haben gefunden, dass der Temperaturkoeffizient der Chlorknallgasreaktion von der Empfindlichkeit (sensitivity) des Gasgemisches abhängt — mit zunehmender Empfindlichkeit (Quantenausbeute) steigt der Temperaturkoeffizient und strebt asymptotisch einem Wert zu,

[1]) PADOA und BUTIRONI, Atti Linc. **25**, 215. 1916. Gazz. **47**, 6. 1917.
[2]) E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 443. 1931.

der bei einer Quantenausbeute von etwa 10^5 praktisch erreicht ist. Nun ist aber die „Empfindlichkeit" einer Kettenreaktion von mehreren Faktoren abhängig, die alle spezifisch den Temperaturkoeffizienten beeinflussen können, so dass es nicht gerechtfertigt erscheint, den Temperaturkoeffizienten als Funktion der Empfindlichkeit zu behandeln. Wohl scheint es von Interesse zu sein, eine Parallele zu ziehen zwischen der Empfindlichkeit der Reaktion als Funktion einer bestimmten Variabel des Systems — etwa der Sauerstoffkonzentration — und dem Temperaturkoeffizienten der Reaktion als Funktion derselben Bestimmungsgrösse. In dieser Richtung soll auf Grund meiner Versuche eine neue Interpretation der LINDschen Befunde unternommen werden.

Nachdem es BODENSTEIN und UNGER (loc. cit.) gelungen war, Wasserstoff und Chlor soweit von Sauerstoff zu befreien, dass der etwa noch im Gasgemisch vorhandene Sauerstoff praktisch nicht mehr kettenabbrechend wirkte, und nachdem eine Apparatur geschaffen war, die das Einschleppen von Fremdstoffen (Hahnfett, Metallchloride usw.) unmöglich machte, erschien es zweckmässig, zunächst einmal den Temperaturkoeffizienten der Reaktion in völlig sauerstofffreien Gasgemischen exakt zu messen. Apparatur und Versuchsmethodik waren die gleichen wie bei der vorangehenden Arbeit[1]). Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass innerhalb eines Versuchs die Temperatur mehrmals gewechselt wurde. Während der Thermostat

Versuch 13. Filter blau, Blende 3. Temperatur 25° und 35°.
Wasserstoff 324 mm, Chlor 325 mm, reduziert auf 0° C.

Δt	$[H_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2]\cdot[Cl_2]$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{35°}\cdot 10^5$
	324					
8	304	20	2·5	105000	2·38	
15	273	31	2·06	83400	2·48	
20	239·5	33·5	1·68	65600	2·55	
20	206	33·5	1·68	50000		3·35
30	169	37	1·23	35400		3·48
45	135	34	0·76	23100		3·27
90	105	30	0·33	14400	2·31	
120	79·5	25·5	0·212	8480	2·51	
				Mittel:	2·45 ± 0·1	3·37 ± 0·1

$$\frac{k_{35°}}{k_{25°}} = 1·37.$$

[1]) E. HERTEL, loc. cit.

Versuch 15. Filter blau, Blende 3. Temperatur 25° und 45°. Wasserstoff 311 mm, Chlor 320 mm, reduziert auf 0° C.

Δt	$[H_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2]\cdot[Cl_2]$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{45°}\cdot 10^5$
	311					
4	272	39	9·75	87600	11·1	
6	234	42	7·0	65300	10·7	
10	185	49	4·9	45200	10·8	
10	132	53	5·3	26100		20·3
12	98·4	33·6	2·8	14200		19·7
56	61·5	37	0·66	7110	9·3	
				Mittel:	10·5 ± 1	20·0 ± 0·3

$$\frac{k_{45°}}{k_{25°}} = 1·9 \qquad \sqrt[2]{1·9} = 1·38\,.$$

Versuch 5. Filter blau, Blende 3. Temperatur 26° und 56°. Wasserstoff 329 mm, Chlor 329·8 mm, reduziert auf 0° C.

Δt	$[H_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2]\cdot[Cl_2]$	$k_{26°}\cdot 10^5$	$k_{56°}\cdot 10^5$
	329					
10	316	13	1·3	104200	1·25	
10	302·5	13·5	1·35	95500	1·41	
10	290·5	12	1·2	87600	1·37	
12	255	45·5	2·95	74500		3·98
10	236	19	1·9	60500		3·14
10	216	20	2·0	51000		3·9
20	206	10	0·5	44500	1·12	
30	188	18	0·6	38800	1·44	
15	170	18	1·2	32100		3·75
20	156	14	0·7	26600		2·64
62	136	20	0·32	21400	1·49	
60	123	13	0·22	17000	1·3	
				Mittel:	1·34 ± 0·07	3·48 ± 0·5

$$\frac{k_{56°}}{k_{26°}} = 2·6 \qquad \sqrt[3]{2·6} = 1·3\,.$$

auf eine andere Temperatur umgestellt wurde, tauchte das Reaktionsgefäss in flüssige Luft, so dass Chlor und Chlorwasserstoff ausgefroren blieben. Sobald der Thermostat auf die gewünschte Temperatur einreguliert war, wurde er gegen das Dewar-Gefäss ausgetauscht und nach eingetretener Temperaturkonstanz die Belichtung fortgesetzt. Der Verlauf einiger Versuche mit sauerstoffreien Gasgemischen und Bestrahlung mit Licht, das vom Kontinuum des Chlorspektrums absorbiert wurde, seien zunächst mitgeteilt.

Die Durchrechnung der Versuche geschah unter Zugrundelegen des Gesetzes von BODENSTEIN und UNGER:

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2].$$

Bei allen Versuchen, die „gut“ verliefen, d. h. innerhalb derer die „Konstanten“ nicht allzu sehr schwankten, insbesondere keinen Gang zeigten, ergaben sich im Temperaturintervall 25° bis 55° Werte zwischen 1·3 und 1·4 für den Temperaturkoeffizienten. Sofern diese Werte streuen, lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Grösse des Temperaturkoeffizienten und der — hier nur in engen Grenzen schwankenden — Empfindlichkeit des Gasgemisches in der von LIND und LIVINGSTON angegebenen Richtung erkennen. Durch Mittelung aus sieben Versuchen ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten der Reaktion bei Sauerstofffreiheit im Licht des Chlorkontinuums:

$$1·37 \pm 0·02.$$

Dieser Wert ist beträchtlich höher als die von PADOA und BUTIRONI sowie von LIND und LIVINGSTON angegebenen Zahlen. Die Erklärung hierfür ergibt sich, wenn wir die Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen ins Auge fassen. In den folgenden Tabellen bedeuten die unter k verzeichneten Werte die unter Zugrundelegen der Formel von BODENSTEIN und DUX[1])

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^2$$

errechneten Konstanten.

Versuch 19. Filter blau, Blende 3 und 1. Temperatur 25° und 75°. Wasserstoff 300 mm, Chlor 290 mm, Sauerstoff 19·4 mm.

	Δt	$[H_2] + [O_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2] \cdot [Cl_2]$	$[Cl_2]^2$	$k_{25°} \cdot 10^5$	$k_{25°} \cdot 10^5$	$k_{75°} \cdot 10^5$
Ohne O_2 Bl. 3	4	300 256	44	11	77000		14·3		
Mit O_2 Bl. 1	150	275 260	15	0·10		56800		0·044	
	300	221	39	0·13		44100			0·074
	290	198	23	0·079		32400			0·061
	840	165·8	32·2	0·038		23100		0·041	
						Mittel:	14·3	0·0425	0·0675

$$\frac{k_{75°}}{k_{25°}} = 1·59 \qquad \sqrt[5]{1·59} = 1·10.$$

1) BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. **85**, 297. 1913.

Versuch 17. Filter blau, Blende 3 und 1. Temperatur 25° und 60°. Wasserstoff 294 mm, Chlor 299 mm, Sauerstoff 28·1 mm.

	Δt	$[H_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2]\cdot[Cl_2]$	$[Cl_2]^2$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{60°}\cdot 10^5$
		294							
Ohne O_2 Bl. 3	3		24	8	81400		9·9		
		270							
	5		32	6·4	65800		9·7		
		238							
		236·5							
Mit O_2 Bl. 1	55		4·7	0·086		55900		0·038	
		231·8							
	180		13·3	0·074		51700		0·036	
		218·5							
	180		15	0·083		45600			0·0455
		203·5							
	180		13	0·072		39800			0·0455
		190·5							
	300		13	0·043		34800		0·031	
		177·5							
	600		22	0·037		28700		0·032	
		155·5							
						Mittel:	9·8	0·034	0·0455

$$\frac{k_{60°}}{k_{25°}} = 1·34 \qquad \sqrt[3·5]{1·34} = 1·09 .$$

Versuch 20. Filter blau, Blende 3 und 1. Temperatur 25° und 75°. Wasserstoff 292 mm, Chlor 288 mm, Sauerstoff 58 mm.

	Δt	$[H_2] + [O_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$[H_2]\cdot[Cl_2]$	$[Cl_2]^2$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{25°}\cdot 10^5$	$k_{75°}\cdot 10^5$
		292							
Ohne O_2 Bl. 3	3		46	15·3	71200		21·5		
		246							
		304							
Mit O_2 Bl. 1	750		27	0·036		52000		0·0173	
		277							
	470		25	0·0532		41300			0·0322
		252							
	750		14·5	0·0193		33100		0·0146	
		237·5							
	470		15·5	0·033		27900			0·0296
		222							
	900		12·5	0·0139		23400		0·0148	
		209·5							
						Mittel:	21·5	0·0156	0·0309

$$\frac{k_{75°}}{k_{25°}} = 1·98 \qquad \sqrt[5]{1·98} = 1·14 .$$

Alle in den Versuchen erhaltenen Werte für den Temperaturkoeffizienten schwanken innerhalb des Bereichs von 1·09 bis 1·14. Den untersuchten Gasgemischen ist soviel Sauerstoff zugesetzt worden, dass der Kettenabbruch praktisch vollständig an den Wasserstoffatomen durch den Sauerstoff erfolgt. Durch Mittelung aus allen Versuchen ergibt sich, dass der Temperaturkoeffizient der Chlorknallgasreaktion in stark sauerstoffhaltigen Gemischen bei Einstrahlung von Licht des Chlorkontinuums

$$1·12 \pm 0·02$$

beträgt.

Bei der Betrachtung der Kurve von LIND und LIVINGSTON[1]) gewinnt man im Hinblick auf die im vorstehenden mitgeteilten Befunde den Eindruck, als ob die vier Werte, die bei hoher Empfindlichkeit erhalten wurden, „herausfielen", so dass die Kurve unter Verzicht auf diese Werte extrapoliert werden muss. Dann kann man durch die übrigbleibenden 27 Punkte eine Kurve zeichnen, die dem Wert 1·37 zustreben kann. Wir können also die Befunde von LIND und LIVINGSTON mit meinen in Einklang bringen, wenn wir annehmen, dass bei den Versuchen von LIND und LIVINGSTON der Sauerstoffgehalt die Empfindlichkeit im wesentlichen bestimmte. Bei den Versuchen mit mittlerer Empfindlichkeit war der Sauerstoffgehalt noch nicht gross genug, um den Kettenabbruch allein zu besorgen, er wird aber bei allen Versuchen

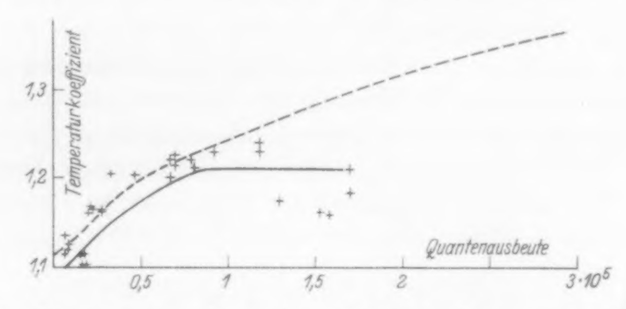


Fig. 1. Die ausgezogene Kurve ist nach LIND und LIVINGSTON kopiert, die gestrichelte wird vorgeschlagen, + Werte von LIND und LIVINGSTON[2]).

von LIND und LIVINGSTON nie so klein, dass er für den Kettenabbruch praktisch ausfällt. Die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte für Quantenausbeuten lassen sich wegen der Unsicherheit in den Bestimmungsmethoden im allgemeinen nur in der Grössenordnung miteinander vergleichen. Offenbar ist die Grössenordnung der Quantenausbeute bei den empfindlicheren Gasgemischen von LIND und LIVINGSTON und den Reaktionen von BODENSTEIN und UNGER bzw. mir die gleiche ($\sim 10^5$), es ist jedoch durchaus möglich, dass unsere Werte ein Doppeltes oder Dreifaches der Werte von LIND und LIVINGSTON erreichen. Ist das der Fall, so lassen sich die Werte von LIND und LIVINGSTON auf die von mir gefundenen Werte zwanglos extrapolieren.

[1]) LIND und LIVINGSTON, loc. cit., S. 600, Fig. 2. [2]) Anm. bei der Korrektur: Der Endpunkt der ausgezogenen Kurve ist irrtümlich als „Wert" + gezeichnet worden.

Da für die sauerstofffreie Reaktion, die nach dem Gesetz von BODENSTEIN und UNGER verläuft, der Temperaturkoeffizient 1·37 ist, für die sauerstoffhaltige, für die das Gesetz von BODENSTEIN und DUX gilt, 1·12, so müssen die Werte für den Temperaturkoeffizienten in Fällen, in denen soviel Sauerstoff vorhanden ist, um zwar merklich, jedoch nicht allein kettenabbrechend zu wirken, zwischen 1·37 und 1·12 liegen.

Da in Erweiterung der Versuche von BODENSTEIN und UNGER vor kurzem von HERTEL (loc. cit.) gezeigt werden konnte, dass die Reaktion bei Einstrahlung von Licht, das im Bandengebiet des Chlors absorbiert wird, einem anderen kinetischen Gesetz gehorcht als bei Einstrahlung von Licht des Chlorkontinuums, war es von Interesse, den Temperaturkoeffizienten im Bandengebiet zu untersuchen. In qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen von PADOA und BUTIRONI und einer Bemerkung von LIND und LIVINGSTON ergab die Messung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion bei Einwirkung von Licht des Bandengebiets einen höheren Wert als bei Einwirkung des Lichtes des Kontinuums. Der Berechnung der Versuchsergebnisse wurde die von mir in der vorangehenden Arbeit abgeleitet Formel für sauerstofffreie Systeme

$$\frac{dx}{dt} = k_H \cdot [H_2] \cdot [Cl_2] \cdot \{[H_2] + 3[Cl_2] + 0·5[HCl]\}$$

angewandt. Als Beispiel diene Versuch 40.

Versuch 40. Filter GG 7 4 mm, Blende 1. Temperatur 27° und 45°. Wasserstoff 293 mm, Chlor 323 mm. Sauerstofffrei.

Δt	$[H_2]$	Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k_{27°} \cdot 10^9$	$k_{45°} \cdot 10^9$
	293				
12		81	6·75	80	
	212				
10		58	5·8		155
	154				
25		36	1·44	79	
	118				
40		55·7	1·39		166
	72·3				
			Mittel:	80	161

$$\frac{k_{45°}}{k_{27°}} = 2·01 \qquad \sqrt[1·8]{2·01} = 1·47\,.$$

Als Mittelwert aus vier Versuchen ergibt sich

$$1·48 \pm 0·04\,.$$

Zusammenfassung.

1. Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff in sauerstofffreien Gasgemischen bei Einstrahlung von Licht des Wellenlängenbereichs, der dem sichtbaren Teil des Kontinuums im Chlorspektrum entspricht, hat den Wert $1{\cdot}37 \pm 0{\cdot}02$.

2. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion in stark sauerstoffhaltigen Gemischen beträgt bei Einstrahlung der gleichen Lichtart $1{\cdot}12 \pm 0{\cdot}02$.

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion in sauerstofffreien Gemischen bei Einstrahlung von Licht, dessen Wellenlänge grösser ist als die Wellenlänge an der Bandenkonvergenzstelle des Chlorspektrums ist gleich $1{\cdot}48 \pm 0{\cdot}04$.

4. Die Versuche von LIND und LIVINGSTON wurden im Hinblick auf obige Befunde interpretiert.

Auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. MAX BODENSTEIN für seine Gastfreundschaft zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

Bemerkung über den Mechanismus der Reaktion $J_2 + H_2 \rightarrow 2\,JH$ und über analoge Vorgänge an Grenzflächen.

Von

H. Ekstein und **M. Polanyi.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 10. 31.)

Das J_2-Molekül soll so weit gedehnt werden, dass man die beiden J-Atome zu den beiden „empfindlichen Bezirke" an den Enden des H_2-Moleküls anbringen kann. Der Energiebedarf der Dehnung ist annähernd die Dissoziationswärme von J_2 (35 kcal). Die Aktivierungswärme der folgenden Reaktionsphase (Angriff von H_2 durch $2\,J$-Atome) erweist sich als genügend klein und somit die tatsächlich gefundene Aktivierungswärme (40 kcal) als vom Standpunkt dieser Anschauungsweise gerechtfertigt. Ein Analogieschluss erläutert die Bildung von Oberflächenhydriden als Zwischenphase der Wandkatalyse.

In einer früheren Arbeit von H. Eyring und dem einen von uns[1]) ist mit Hilfe eines graphischen Verfahrens eine Reihe von Atomreaktionen im Sinne der Londonschen Theorie adiabatischer Umsetzungen betrachtet worden, mit dem Ergebnis, dass die so erhaltenen Aktivierungswärmen den wirklich beobachteten sehr geringen Beträgen nahe kamen. Ausserdem hat eine neue Arbeit von H. Eyring[2]) noch neue Betrachtungen über die Umsetzung zweiatomiger Moleküle gebracht. Er weist nach, dass bei einer Umsetzung

$$AB + CD \rightleftarrows AD + BC$$

der Übergangszustand, der auf dem Reaktionsweg geringsten Widerstandes liegt, eine ebene Konfiguration der 4 Atome ist, falls je ein Paar derselben gleichartig, also etwa $A = B$ und $C = D$ ist. Die Konfiguration ist ausserdem quadratisch, wenn alle 4 Atome identisch sind, also $A = B = C = D$ ist. Für solche Atomaustauschreaktionen, als deren Vertreter $2\,H_2^{\text{para}} \rightleftarrows 2\,H_2^{\text{ortho}}$ genommen wurde, konnte danach die Aktivierungswärme angegeben werden. Auch für einige wahre chemische Reaktionen binärer Moleküle, und gerade auch für die Umsetzung $J_2 + H_2 \rightleftarrows 2\,JH$, ist H. Eyring zu einer Abschätzung der Aktivierungswärme gelangt, die mit der Erfahrung im Einklang steht[3]).

---

[1]) H. Eyring und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 279. 1931. [2]) H. Eyring, J. Am. chem. Soc. **53**, 2537. 1931. [3]) Die Bezugnahme auf die Ergebnisse von H. Eyring erfolgt deswegen nicht ausführlicher, weil deren Begründung den

Unsere Notiz soll nun die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass man für diese Umsetzung bei Wahl eines besonders einfachen Reaktionsweges, den wir probeweise hier durchgerechnet haben, zu einem Wert der Aktivierungswärme gelangt, der mit dem wirklich gefundenen innerhalb der allerdings nicht unbeträchtlichen Unsicherheitsgrenzen übereinstimmt. Der wirkliche Reaktionsweg kann also von dem hier probeweise untersuchten nicht erheblich abweichen.

Fig. 1.

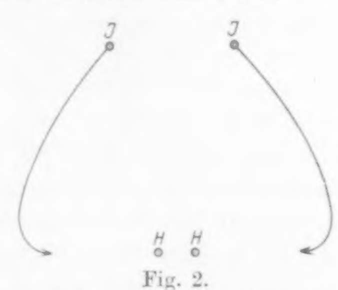


Fig. 2.

Fig. 1. Schema der Zusammenlagerung eines J_2- und eines H_2-Moleküls. Der Abstand der Moleküle (Breite der Ellipsen) ist aus dem J_2- bzw. H_2-Gitter entnommen; für J_2 gilt der kürzeste Abstand zwischen zwei Molekülen benachbarter Schichten (b—c-Ebene in dem von B. Harris, E. Mack und F. C. Blake, J. Am. chem. Soc. **50**, 1583. 1928 bestimmten Gitter); für das feste H_2 ist ein flächenzentriertes Gitter angenommen.

Fig. 2. Schema des angenommenen Reaktionsweges; zuerst wird das J_2-Molekül gedehnt (1. Reaktionsphase), dann die J-Atome an die beiden Enden des H_2-Moleküls herangebracht (2. Reaktionsphase).

Für die Wahl des Reaktionsweges, den wir betrachten, war die grosse Verschiedenheit der Kernabstände von J_2 und H_2 massgebend: Der Atomabstand im Jodmolekül ist nämlich fast viermal so gross wie im H_2-Molekül (vgl. Fig. 1). Dies legte die Annahme eines Mechanismus von der Art nahe, wie man ihn etwa in Fig. 2 angedeutet

Verfassern bei Abfassung der Notiz nicht klar war. Erst durch eine Korrespondenz mit Herrn Eyring, die (wegen der Länge des Postweges) vor der Drucklegung nicht ganz zu Ende geführt werden konnte, hat sich ergeben, dass der von Eyring verwendete „Symmetriesatz" zwar in seiner allgemeinen Form nicht gilt, jedoch bei gewissen Grössenverhältnissen der Bindungskräfte, — die bei den von ihm untersuchten Reaktionen zweier Moleküle zutreffen —, ausreichend erfüllt ist. Wir hoffen, dass Herr Eyring diese Dinge bald selbst darstellen wird, woraus dann auch die genauere Beziehung unseres Ergebnisses zu seiner Arbeit ersichtlich sein wird.

sieht: Das J_2-Molekül sollte so weit gedehnt werden, dass seine beiden Atome schliesslich das H_2-Molekül von beiden Enden aus angreifen.

Dass ein Angriff in Richtung der Molekülachse besonders vorteilhaft ist, hat für den Fall, dass ein Atom auf ein Molekül einwirkt, bereits LONDON [1]) ausgeführt. Wir konnten also vermuten (und fanden es, wie man sehen wird, bestätigt), dass auch für den Angriff von zwei miteinander symmetrisch gekoppelten Atomen dieser Weg besonders günstig ist. Es sollte also versucht werden, ob nicht der Vorzug des von den Molekülenden aus geführten Angriffes das Opfer aufwiegt, das man für die vorangehende Dehnung des J_2-Moleküls zu bringen hat.

Einen besonderen Anreiz zur Untersuchung dieses Reaktionsweges bot auch noch der Umstand, dass er sich weitgehend rechnerisch erfassen lässt. Hierzu ist er in zwei Teile zerlegt zu denken, deren Aktivierungswärmen dann zu addieren sind. Den ersten Teil, die Dehnung des J_2-Moleküls, stellen wir uns näherungsweise als Dissoziation vor, wofür die Dissoziationswärme von 34·8 kcal aufzuwenden ist. In der zweiten Phase bringen wir dann die Jodatome von beiden Seiten längs der Achse des H_2-Moleküls an dieses heran. Die Annäherung haben wir uns auf symmetrische Weise gedacht, so dass das ganze System jeweils durch zwei Parameter bestimmt wird (vgl. Fig. 4a). Die Energie stellt sich dann, ähnlich wie bei Atomreaktionen, als dreidimensionale Fläche dar, aus deren graphischer Darstellung man die Aktivierungsenergie ablesen kann.

Als Energiegleichung wird hierzu unter einstweiliger Vernachlässigung der COULOMBschen Integrale der LONDONsche Ausdruck der Resonanzenergie

$$-W_{a_1 b_1 c_1 a_2 b_2 c_2} \approx \left[(\alpha_1+\alpha_2)^2 + (\beta_1+\beta_2)^2 + (\gamma_1+\gamma_2)^2 - (\alpha_1+\alpha_2)(\beta_1+\beta_2) - (\beta_1+\beta_2)(\gamma_1+\gamma_2) - (\gamma_1+\gamma_2)(\alpha_1+\alpha_2) \right]^{1/2} \quad 1)$$

von 4 Atomen (in denen die $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ von den entsprechenden Abständen abhängen) verwendet. Da es sich um eine geradlinige Anordnung handelt, können wir dem Umstand, dass die Atome sich zum Teil im P-Zustand befinden, ausser Betracht lassen [2]). Die Resonanzenergien α_1, α_2, β_1 ... usw. der einzelnen Atompaare können wir auch hier mit derselben Annäherung aus den optisch bestimmten Energiekurven entnehmen, wie bei Behandlung der geradlinigen Atomreak-

[1]) F. LONDON, Probleme der modernen Physik, S. 112 (SOMMERFELD-Festschrift, S. Hirzel, Leipzig 1928). [2]) H. EYRING und J. C. SLATER, Vorläufige Mitteilung anlässlich des Symposium der Am. chem. Soc. am 1. September 1931.

tionen[1]). Die Korrekturen, die für die vernachlässigten COULOMBschen Glieder und wegen der Nullpunktsenergie anzubringen sind, werden auch hier nachträglich abgeschätzt werden.

Für die von uns betrachtete Umsetzung gehen in den allgemeinen Energieausdruck nur drei Funktionen f_1, f_2, f_3 ein, nämlich die Resonanzenergien der Atompaare H–H, H–J und J–J in Abhängigkeit von den betreffenden Kernabständen. In der rechnerisch zu betrachtenden geradlinigen Reaktionsphase vereinfacht sich der Ausdruck (1) zu:

$$\left.\begin{aligned} -W_{bc} \approx \Big[&\big(f_1(b)+f_3(b+2c)\big)^2 + 4f_2^2(c) + 4f_2^2(b+c) - 2f_2(c)\big(f_1(b)+f_3(b+2c)\big) - \\ &- 2f_2(b+c)\big(f_1(b)+f_3(b+2c)\big) - 4f_2(c)f_2(b+c)\Big]^{1/2}. \end{aligned}\right\} \quad 2)$$

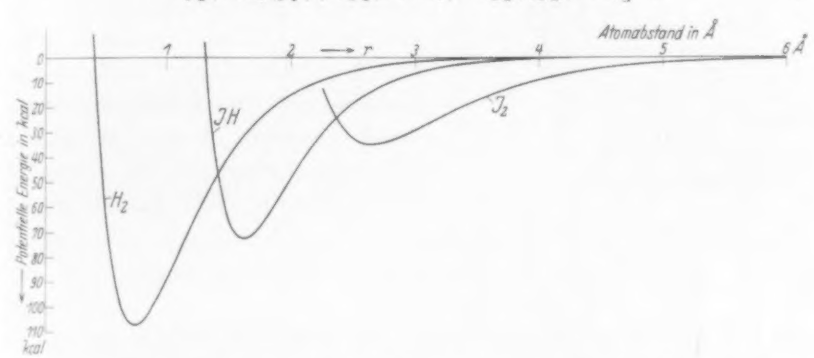


Fig. 3. Bindungsenergie (potentielle Energie) als Funktion des Kernabstands für H_2, HJ und J_2; berechnet nach MORSE [Gleichung (3)].

Die optisch bestimmten Energiekurven, die wir zur näherungsweisen Auswertung von (2) verwenden wollen, wurden nach der MORSEschen Gleichung

$$f = D\left(e^{-2k(r-r_0)} - 2\,e^{-k(r-r_0)}\right) \qquad 3)$$

unter Einführung der in Tabelle 1 angegebenen Konstanten berechnet;

Tabelle 1.

	D in kcal	k in Å^{-1}	r_0 in Å
H_2	107	2·09	0·75
HJ	72·2	2·28	1·62
J_2	34·8	1·50	2·66

[1]) H. EYRING und M. POLANYI, loc. cit.

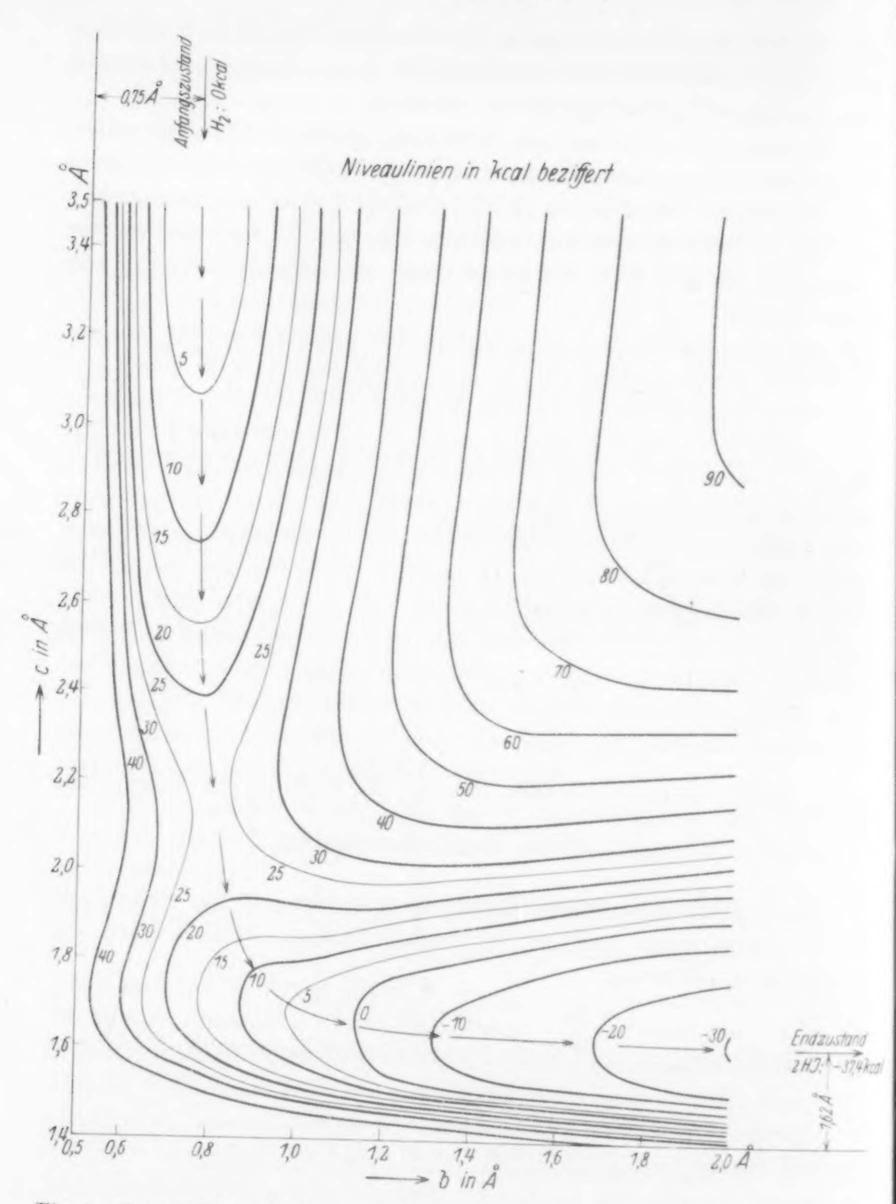


Fig. 4. Energiefläche („Resonanzgebirge") der geradlinigen Reaktionsphase der Umsetzung $J_2 + H_2 \rightarrow 2\,JH$;
aus den optischen Energiekurven von H_2, HJ und J_2 (Fig. 3) unter Vernachlässigung des COULOMBschen Anteils berechnet.

sie sind in Fig. 3 eingetragen. Als Ergebnis der Auswertung ist in Fig. 4 der wesentlichste Teil der W_{bc}-Raumfläche dargestellt; als Nullpunkt ist dabei der Zustand unendlich entfernter Jodatome angenommen, für den $-W_{bc} = 107$ kcal beträgt.

Der Fig. 4 entnimmt man, dass man bei Annäherung der Jodatome an das H_2-Molekül dauernd Arbeit zu leisten hat, bis der Abstand J—J sich auf etwa 5·1 Å verkleinert hat. Damit erreicht man die „Passhöhe" des Resonanzgebirges, also den Zustand, aus dem das System freiwillig sowohl in den Ausgangs- als auch in den Endzustand übergehen kann. In diesem Übergangszustand beträgt der Kernabstand der H-Atome etwa 0·82 Å, ist also gegenüber dem Normalabstand des H_2-Moleküls um etwa 10% gedehnt. Die Jodatome befinden sich zugleich in einem Abstand von 2·16 Å von den näheren H-Atomen, also in einer um 20% grösseren Entfernung als im normalen HJ-Molekül (1·62 Å). Die Energiehöhe des Sattels, aus der sich nach Abzug der entsprechenden Korrekturen die Aktivierungswärme zu ergeben hätte, beträgt 24 kcal.

Fig. 4a. Anordnung der J- und H-Atome in der geradlinigen Reaktionsphase, deren Energiefläche in Fig. 4 dargestellt ist.

Diese Korrekturen sind dreifacher Art. Erstens: Für die Resonanzenergie muss ein niedrigerer Wert angesetzt werden, um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Gesamtenergie, welche wir den optischen Kurven entnehmen, auch noch die „COULOMBsche Energie" enthält. Zweitens: Die COULOMBsche Energie muss im Bereiche der Umsetzung ermittelt und vom Resonanzgebirge abgezogen werden. Drittens ist zu berücksichtigen, dass die Nullpunktsenergie des H_2-Moleküls zum Teil in potentielle Energie des Übergangszustandes umgewandelt wird, wodurch der Bedarf an Aktivierungsenergie entsprechend herabgemindert wird.

All diese Korrekturen sind in analogen Fällen, die die mehrfach genannte frühere Untersuchung zum Gegenstand hatte, ausführlich dargelegt worden[1]). Das Verfahren enthält jedoch manche unbestimmten Schätzungen, die es wenig lohnend erscheinen lassen, dasselbe hier noch einmal in allen Einzelheiten anzuwenden. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass in dem bisher am besten untersuchten Fall,

[1]) H. EYRING und M. POLANYI, loc. cit.

der Reaktion dreier H-Atome, bei einer Passhöhe des Resonanzgebirges von 32 kcal nach Berücksichtigung der erwähnten Korrekturen sich eine Aktivierungswärme von 12 kcal ergibt; ferner, dass die Reaktion $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$, für welche die Passhöhe des Resonanzgebirges 25 kcal beträgt, der Erfahrung gemäss ohne Aktivierungswärme abläuft. Für den vorliegenden Fall ergibt sich dann in Analogie zu diesen Beispielen ein Betrag von 0 bis 10 kcal.

Zu diesen 0 bis 10 kcal kommt freilich noch der Energiebedarf der ersten Reaktionsphase hinzu, welche die Dehnung des J_2-Moleküls enthält. Diese Dehnung ist, wie schon gesagt, so gross, dass sie praktisch auf völlige Trennung der Atome hinausläuft, so dass ihr Energiebedarf den Wert der Dissoziationsenergie von J_2, rund 35 kcal, erreicht. Für die gesamte Aktivierungsenergie der Reaktion $J_2 + H_2 \rightarrow 2JH$ erhält man also 35 + 0 bis 10 = 35 bis 45 kcal, was mit den von Bodenstein gemessenen 40 kcal in ausreichender Übereinstimmung steht.

Ein Modell der heterogenen Katalyse.

Nach einer verschiedentlich geäusserten Meinung[1]) besteht das Wesen der heterogenen Katalyse darin, dass die zu lösenden Bindungen des Substrats durch die Valenzen der festen Phase eine Dehnung oder Dissoziation erfahren; auf dem Wege über den so erzeugten Zwischenzustand soll dann die Umsetzung leichter als im Gase (oder in der Lösung) vor sich gehen. Wir können diese Vorstellung nun im Anschluss an die vorangehende Rechnung modellmässig etwas konkreter fassen: Man denke sich 4 Jodatome I, II, III, IV in quadratischer Anordnung an einer Wand angeheftet mit einem gegenseitigen Abstand von etwa 5 Å; der Zustand der J-Atome sei der einer 2, 2-Zerlegung[2]). Eine Atomaustauschreaktion zwischen zwei H_2-Molekülen

$$H(1)\,H(2) + H(3)\,H(4) \rightarrow H(1)\,H(4) + H(2)\,H(3)$$

kann man sich nun so vorstellen, dass das eine H_2-Molekül zwischen den J-Atomen I und II, das andere zwischen den J-Atomen III und IV adsorbiert wird, worauf sie ohne nennenswerten Arbeitsaufwand 4 Jodwasserstoffmoleküle bilden können, deren 4 Wasserstoffatome gleichwertig sind. Die Zersetzung dieser HJ-Moleküle kann dann wieder unter Bewirkung des Atomaustausches ohne nennenswerte Aktivierungswärme geschehen, indem die zu den J-Atomen I

[1]) M. Polanyi, Z. Elektrochem. 27, 143. 1921. G.-M. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 276. 1928. A. Balandin, Z. physikal. Ch. (B) 2, 289. 1929. 3, 167. 1929. M. Polanyi, Z. Elektrochem. 35, 361. 1929. [2]) F. London, loc. cit., S. 104.

und IV bzw. II und III gehörigen H-Atome je ein neues H_2-Molekülpaar bilden, welche alsdann verdampfen (vgl. Fig. 5).

Freilich ist festes Jod in Wirklichkeit kein Katalysator des (aus der para-ortho-Umwandlung bekannten) Atomaustausches von H_2-Molekülen. Das ist aber auch nicht zu erwarten, da das feste Jod ja keine so zerstreuten Atome enthält, wie wir es für unser Modell angenommen haben. Überhaupt können Molekülgitter nach diesem



Fig. 5. Umsetzung $H(1)\ H(2) + H(3)\ H(4) \rightarrow H(1)\ H(4) + H(2)\ H(3)$ an dem Modell eines Katalysators; die Moleküle $H(1)\ H(2)$ und $H(3)\ H(4)$ werden in dem Zustand A adsorbiert und gehen dann ohne nennenswerte Aktivierungswärme in den Zustand B über, aus dem sie verdampfen[1]).

Mechanismus keine Katalyse bewirken; ebensowenig Ionengitter, da sie keine freien Valenzen enthalten. Es kämen nur Atomgitter in Frage, die ja auch, wie es die verschiedenen Metalle und auch der Kohlenstoff zeigen, am wirksamsten sind. Man darf diese Vorstellung vielleicht auch durch folgenden Hinweis präzisieren. Die Gitterabstände mehrerer flächenzentrierter Metalle verhalten sich zu den Kernabständen der entsprechenden Metallhydridmoleküle so, dass reichlich Platz ist für ein H_2-Molekül, um sich in der Würfelkante zwischen die beiden Metallatome zu lagern und mit diesen zwei Metall-Hydridmoleküle (als Oberflächenverbindung) zu bilden, in der Weise, wie die H_2-Moleküle in Fig. 5 mit zwei J-Atomen zwei HJ-Moleküle geben. Z. B. sind die Kernabstände der Metallhydride CaH, AgH, AuH 2·01, 1·63 und 1·56 Å, während die Gitterabstände von Ca, Ag und Au 5·56, 4·07 und 4·07 Å betragen.

[1]) Die etwas schlecht leserlichen Nummern der H-Atome sind zu beachten.

Anmerkung bei der Revision. In Fig. 4 ist anstelle von „Anfangszustand H_2: 0 kcal" zu setzen „Anfangszustand $H_2 + 2J$: 0 kcal".

RAMAN-Spektren von Carotinoiden.

Von

Hans v. Euler und Harry Hellström.

(Aus dem Institut für allgemeine und organische Chemie der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 23. 11. 31.)

Für ätherische Lösungen von α-Carotin, β-Carotin, Blattxanthophyll, Lycopin und β-Jonon wurden die Raman-Spektren gemessen und soweit möglich die Zuordnungen bestimmt.

RAMAN-Spektren, die bisher schon viele wertvolle Aufschlüsse über den Bau organischer Moleküle geliefert haben, sind bisher von Carotinoiden und höheren Polyenen nicht aufgenommen worden. Obwohl unsere Kenntnisse über die Konstitution der Carotinoide in neuester Zeit durch rein chemische Arbeiten grosse Fortschritte gemacht haben, bleiben doch noch zahlreiche Fragen über die Atomanordnung in solchen Molekülen offen, so z. B. über die Form der Polyenkette und über mögliche cis-trans-Isomerien. Zu ihrer Beantwortung muss allerdings erst ein grösseres Zahlenmaterial gesammelt werden. Wir haben unsere Versuche mit den beiden kürzlich entdeckten Formen des Carotins, α- und β-Carotin, begonnen, um über Unterschiede, die eventuell ausser den sich aus chemischen Daten ergebenden vorliegen, Anhaltspunkte zu erhalten.

Das auch in physikalisch-chemischer Hinsicht bemerkenswerte Carotinmolekül hat in neuerer Zeit auch dadurch erhöhtes physiologisches Interesse gewonnen, dass es im Tierkörper Anlass zur Bildung des Vitamins A gibt[1]), welches, wie KARRER[2]) kürzlich gezeigt hat, tatsächlich ein Carotinderivat ist.

Als primäre Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe verwendet. Wie in einer früheren Untersuchung[3]) diente ein wassergekühltes Rohr als Zylinderlinse, um den Lichtkegel in das Bestrahlungsgefäss zu konzentrieren. Dieses war einfach aus einem Reagensglas hergestellt und wurde während des Versuchs nicht besonders gekühlt.

---

[1]) B. und H. v. EULER und H. HELLSTRÖM, Sv. Kem. Tidsskr. **40**, 256. 1928. Bioch. Z. **203**, 370. 1928. [2]) KARRER, MORF und SCHÖPP, Helv. chim. Acta **14**, 1036. 1931. [3]) v. EULER und HELLSTRÖM, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 731. 1931.

Das Streulicht wurde aufgenommen mit einem lichtstarken Glasspektrographen der Firma Zeiss mit 26 cm Kamerabrennweite; diese Kamera kann durch eine andere mit 84 cm Brennweite und etwa dreimal stärkerer Dispersion ausgetauscht werden. Der Spektrograph war in einem Zimmer aufgestellt, in welchem die Temperatur konstant gehalten werden konnte, während die übrige Apparatur sich in einem angrenzenden Raum befand. Eine Kondensorlinse mit kurzer Brennweite war in eine runde Öffnung in der zwischenliegenden Wand einmontiert, und zwar gerade vor dem Spalt des Spektrometers.

Streuspektren wurden aufgenommen von α-Carotin, β-Carotin, Xanthophyll, Lycopin und β-Jonon. Diese Substanzen, für welche wir Herrn Prof. Dr. P. Karrer sehr zu Dank verpflichtet sind, zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

α-Carotin . . . . 173°
β-Carotin . . . . 182°
Blattxanthophyll . . . . . 192°
Lycopin aus Tomaten . . . 173° (unkorr.).

Diese Substanzen sind ferner charakterisiert durch tintometrische Untersuchung ihrer Chloroformlösungen nach $SbCl_3$-Zusatz, über die gleichzeitig an anderer Stelle berichtet wird.

Die Substanzen wurden in Äther gelöst, und zwar 5 mg in 20 cm³. Carotin wurde in einer Kontrollprobe in Hexan gelöst zur Untersuchung gebracht. Diese stark gefärbten Lösungen waren nur für die grüne und die beiden gelben Quecksilberlinien durchlässig; es können also nur diese als Erregerfrequenzen dienen. Die Zuordnung ist jedoch für die meisten verschobenen Linien als sicher anzusehen.

Die Expositionszeit betrug zwischen 9 und 11 Stunden.

Tabelle 1.

α-Carotin		β-Carotin		Xanthophyll		Lycopin	
ν	Zuordnung	ν	Zuordnung	ν	Zuordnung	ν	Zuordnung
15735	$a - 1530$	15740	$a - 1525$	15740	$a - 1525$	15395	$a - 1870$
15800	$b - 1527$	15800	$b - 1527$	15805	$b - 1522$	15455	$b - 1872$
16118	$a - 1147$	16122	$a - 1143$	16115	$a - 1150$	15750	$a - 1515$
16176	$b - 1151$	16186	$b - 1141$	16180	$b - 1147$	15810	$b - 1517$
—	—	16273	?	—	—	16436	$c - 1872$
16787	$c - 1521$	16787	$c - 1521$	16787	$c - 1521$	16800	$c - 1508$
17165	$c - 1143$	17170	$c - 1138$	—	—	—	—
$\Delta\nu$	1526		1524		1524		1872
Mittel:	1147		1141		1148		1513

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass für α-Carotin, β-Carotin und Xanthophyll die gleichen Frequenzen gefunden wurden. Die eine der zwei Eigenfrequenzen in Lycopin fällt ungefähr mit der entsprechenden Frequenz in den übrigen Carotinoiden zusammen, jedoch liegt sie etwas niedriger. Im Lycopin wurde zwar nicht die Frequenz $\Delta\nu = 1145$, dagegen eine hohe, nämlich $\Delta\nu = 1872$ gefunden. Das übereinstimmende Verhalten der beiden erstgenannten Carotinoide ist verständlich, da auch die Konstitution der beiden Carotinformen sehr weitgehend übereinstimmt.

Die Formel des symmetrisch gebauten und somit optisch inaktiven β-Carotins ist nach KARRER[1]) folgende:

```
CH3 CH3
  \ /
   C              CH3              CH3
  / \              |                |
CH2  C—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH
 |   ‖
CH2  C—CH3                                        CH3 CH3
  \ /                                               \ /
  CH2            CH3              CH3                C
                  |                |                / \
        =CH—CH=C—CH=CH—CH=C—CH=CH—C    CH2
                                              ‖     |
                                         H3C—C    CH2
                                               \   /
                                                CH2
```

Auch Xanthophyll, das nach KARRER in einer α- und einer β-Form vorkommt, enthält zwei endständige Benzolringe; dieselben sind die Träger der beiden Sauerstoffatome, welche in Hydroxylform gebunden sind. Lycopin unterscheidet sich von Carotin und Xanthophyll prinzipiell dadurch, dass es an den beiden Enden des Moleküls statt der Benzolringe die Isopropylgruppen trägt. Eine Diskussion der Ergebnisse kann auf Grund des sehr unvollständigen RAMAN-Spektrums nicht vorgenommen werden. Es ist bemerkenswert, dass man mit den Konzentrationen, die hier zur Verwendung gekommen sind, überhaupt ein RAMAN-Spektrum erhalten kann. Die Carotinlösungen enthielten 5 mg Farbstoff in 20 cm³ Äther; die Lösung war also 0·03 %ig und der Molenbruch betrug rund $5 \cdot 10^{-5}$. Der Umstand, dass mit diesen verdünnten Lösungen ein RAMAN-Spektrum erhalten wurde, beruht wohl auf der Grösse des Carotinmoleküls und der grossen Zahl der

[1]) KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN, Helv. chim. Acta **13**, 1084. 1930. KARRER und MORF, Helv. chim. Acta **14**, 833. 1931.

möglichen Erregungszentren. Vielleicht sind es die [konjugierten[1])] Doppelbindungen, welche sich hierbei besonders stark geltend machen, denn rechnet man in der verwendeten Lösung nur mit der Zahl der *C*-Atome, so kommt 1 Carotinkohlenstoffatom auf rund 1000 Ätherkohlenstoffatome.

Immerhin können in so verdünnten Lösungen nur die stärksten Raman-Linien gefasst werden. Man kann erwarten, dass das vollständige Streuspektrum aus einer grossen Anzahl von verschobenen Linien besteht.

Zum Vergleich wurde auch ein Streuspektrum von β-Jonon aufgenommen, da man einen wesentlichen Teil des Carotinmoleküls im β-Jonon wiederfindet. Die zur Verfügung stehende Substanzmenge von 0,8 cm^3 wurde 13 Stunden in einer Kleinapparatur belichtet. Auf der photographischen Platte erschienen 30 verschobene Linien[2]). Die Zuordnung ist in einigen Fällen unsicher.

Tabelle 2. β-Jonon.

ν	Zuordnung	ν	Zuordnung
16650	$e - 1658$?	21760	$f - 1235$
16720	$e - 1588$	21798	$e - 1140$
19965	$e - 2973$	21806	$k - 2898$
20015	$e - 2923$ $(f - 2980)$	21935	$e - 1003$
20060	$e - 2878$ $(g - 2979)$	21957	$e - 981$
21264	$e - 1674$	22145	$e - 793$
21323	$e - 1615$ $(f - 1672)$	22353	$e - 585$
21350	$e - 1588$	22439	$e - 499$
21482	$e - 1456$?	22455	$e - 482$
21490	$e - 1448$?	22503	$e - 435$ $(f - 492)$
21505	$e - 1433$	22600	$e - 338$
21575	$f - 1420$	22727	$e - 211$
21615	$g - 1424$?	23102	$k - 1602$
21650	$k - 3054$	23116	$k - 1588$
21695	$e - 1243$		
21726	$k - 2978$		

$\Delta\nu =$ 211 (1), 338 (1), 435 (1), 482 (1), 495 (1), 585 (1), 793 (2), 981 (3 b), 1003 (3 b), 1140 (4), 1239 (4), 1426 (2), 1448 (1), 1456 (1), 1588 (5 b), 1609 (5 b), 1658 (5), 1674 (5), 2878 (4), 2898 (3), 2923 (4), 2975 (1), 3054 (1).

---

[1]) Nach A. Dadieu und F. Kohlrausch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, II. 1666. 1930. J. Am. opt. Soc. **21**, 286. 1931) liefern die Raman-Spektren keinen Grund für die Annahme, dass sich die $C=C$-Doppelbindungen in konjugierten Systemen anders verhalten, als die gewöhnliche Doppelbindung vom Allyltypus.
[2]) Ausserdem wurde eine Aufnahme mit filtriertem Licht gemacht, und zwar mit dem Triplett $\lambda = 4358$, in der 17 Linien erhalten wurden.

Es interessierte uns hier hauptsächlich die Frage, ob die oben bei den Carotinoiden gefundenen Frequenzen auch im β-Jonon vorhanden sind:

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3 & & CH_3 & & \\
 & \diagdown & \diagup & & \\
 & & C & & \\
 & \diagup & & \diagdown & \\
CH_2 & & & & C - CH = CH \cdot CO \cdot CH_3 . \\
| & & & & \| \\
CH_2 & & & & C - CH_3 \\
 & \diagdown & & \diagup & \\
 & & CH_2 & &
\end{array}
$$

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass nur die Frequenz $\Delta\nu = 1140$ den beiden Carotinoiden Carotin und Xanthophyll und dem β-Jonon gemeinsam ist. Die Frequenz fehlt, wie zu erwarten war, im Lycopin, in welchem ja auch die Jononstruktur nicht vorkommt.

Zur Deutung des elektrolytischen Stromleitungsanteils in Amalgamen und anderen Legierungen.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 12. 11. 31.)

Es wird eine Näherungsformel für den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und elektrolytischen Überführungszahlen in verdünnten binären Legierungen mitgeteilt. Die grössenordnungsmässige Übereinstimmung mit der Erfahrung rechtfertigt die Annahme, dass die Bewegungen von Metallionen und Elektronen in Amalgamen im wesentlichen unabhängig voneinander erfolgen.

Bei Durchgang des elektrischen Stromes durch ein Amalgam oder sonstige flüssige Legierung treten an den Stromzuführungsstellen gewisse Konzentrationsänderungen auf[1]). D. h. der Elektrizitätstransport wird nicht ausschliesslich von Elektronen übernommen, sondern teilweise auch durch die (positiven) Ionen der betreffenden Metalle. Nachfolgend soll der quantitative Zusammenhang zwischen den aus Elektrolyseversuchen abzuleitenden Überführungszahlen und den Diffusionskonstanten diskutiert werden[2]).

Ausgangspunkt hierfür sind die Arbeiten von W. Nernst[3]), A. Einstein[4]) sowie eine kürzlich erschienene Mitteilung des Verfassers[5]) „Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusion in festen Salzen". In der letztgenannten Arbeit wurde ein Mischkristall mit drei Ionenarten (z. B. Cu^+, Ag^+, J^-) betrachtet und angenommen, dass die Bewegungen der einzelnen Ionen voneinander unabhängig erfolgen [keine gemeinsame Wanderung von Kation und Anion, d. h. keine Wanderung undissoziierter Molekeln; keine gegenseitige Platzvertauschung benachbarter Kationen bzw. Anionen[6])].

[1]) Zusammenfassende Darstellung des experimentellen Materials bei R. Kremann, Elektrolyse geschmolzener Legierungen. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 28, 347. 1926. R. Kremann und R. Müller, Elektromotorische Kräfte, Bd. I, S. 597, Leipzig 1931. [2]) Über frühere Ansätze zur theoretischen Behandlung vgl. F. Skaupy, Z. physikal. Ch. **58**, 560. 1907. Verh. Dtsch. physikal. Ges. **16**, 156. 1914. 18, 252. 1916. [3]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **2**, 613. 1888. Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 430, Stuttgart 1926. [4]) A. Einstein, Ann. Physik (4) **17**, 549. 1905. [5]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 139. 1930. [6]) C. Wagner, loc. cit., Abschn. 2g.

Diese Voraussetzungen sollen als ziemlich grobe Näherung versuchsweise auf binäre flüssige Legierungen übertragen werden; ein strenges Zutreffen der Voraussetzungen ist nicht zu erwarten. Eine Verfeinerung der Theorie erscheint zur Zeit nicht aussichtsvoll.

Anstatt der früher betrachteten Ionenarten 1, 2 und 3 treten jetzt die Ionen der beiden Metalle 1 und 2 sowie die Elektronen (Bestandteil 3). Es wird praktisch vollständige Dissoziation vorausgesetzt. Denn das Vorhandensein von neutralen Metallatomen würde einer gemeinsamen Diffusion von Metallion + Elektron gleichkommen, was nach Voraussetzung praktisch nicht der Fall sein soll. Zwecks Erzielung grösserer Übersichtlichkeit beschränken wir uns von vornherein auf verdünnte Lösungen, in denen das Metall 1 an Menge das Metall 2 weit übertrifft.

Zunächst kann die Beweglichkeit B_1 der Ionen des Lösungsmittelmetalls 1 (= stationäre Geschwindigkeit bei einer Kraft 1 Dyn wirkend auf das einzelne Ion) aus der Selbstdiffusionskonstante $[D_1]$ berechnet werden[1]):

$$[D_1] = \frac{RT}{N} \cdot B_1. \tag{1}$$

Hierin bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die LOSCHMIDTsche Zahl.

Die Beweglichkeit der Ionen des Metalls 2 ist aus dessen Diffusionskonstante D_2 in Metall 1 als Lösungsmittel zu berechnen[2]):

$$D_2 = \frac{RT}{N} \cdot B_2. \tag{2}$$

In einem Felde von 1 Volt/cm $= \frac{1}{300}$ abs. elektrostat. Einh. wird auf ein Ion i mit der Ladung $z_i \varepsilon$ (z_i = Wertigkeit, ε = Elementarladung) die Kraft $\frac{z_i \varepsilon}{300}$ ausgeübt. Somit betragen die Wanderungsgeschwindigkeiten U_1 und U_2 [= stationäre Geschwindigkeiten im Felde 1 Volt/cm [3])]:

[1]) C. WAGNER, loc. cit., Gleichung (22). [2]) C. WAGNER, loc. cit., Gleichung (19b) und (20) sowie unter der praktisch durchaus zutreffenden Annahme, dass die Beweglichkeiten der Metallionen klein gegen die der Elektronen sind. [3]) Mangels eines festen Koordinatensystems sind die Grössen U_1 und U_2 einzeln nicht messbar, wohl aber ihre Differenz, wovon unten allein Gebrauch gemacht wird.

$$U_1 = \frac{z_1 \varepsilon B_1}{300} = \frac{z_1 \varepsilon N}{300\, R T} \cdot [D_1], \tag{3}$$

$$U_2 = \frac{z_2 \varepsilon B_2}{300} = \frac{z_2 \varepsilon N}{300\, R T} \cdot D_2. \tag{4}$$

Durch einen Querschnitt q im Innern einer homogenen Legierung mit der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ wandern in der Zeit t die Molmengen Δn_1 und Δn_2:

$$\Delta n_1 = q \cdot c_1 \cdot U_1 \cdot \mathfrak{E} \cdot t, \tag{5}$$

$$\Delta n_2 = q \cdot c_2 \cdot U_2 \cdot \mathfrak{E} \cdot t. \tag{6}$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen des Metalls 1 und 2 in Mol pro Kubikzentimeter. Auf der Kathodenseite erhalten wir also nach der Zeit t an Stelle der Ausgangsmolmengen $n_1^{(0)}$ und $n_2^{(0)}$:

$$n_1^{(t)} = n_1^{(0)} + \Delta n_1, \tag{7}$$

$$n_2^{(t)} = n_2^{(0)} + \Delta n_2. \tag{8}$$

Als Überführungszahl $\mathfrak{n}_2$ der betreffenden Legierung wird nun rein phänomenologisch die Erhöhung der Molzahl des Metalls 2 an der Kathode, bezogen auf konstante Molzahl des Gemisches[1]) und dividiert durch die Anzahl der durchgeschickten elektrischen Stromäquivalente Δn_{el} bezeichnet, oder noch genauer der entsprechende Differentialquotient:

$$\mathfrak{n}_2 = \lim_{\Delta n_{el} = 0} \frac{1}{\Delta n_{el}} \cdot \left(n_2^{(t)} \cdot \frac{n_1^{(0)} + n_2^{(0)}}{n_1^{(t)} + n_2^{(t)}} - n_2^{(0)} \right) = \frac{n_1^{(0)} \cdot \Delta n_2 - n_2^{(0)} \cdot \Delta n_1}{\Delta n_{el} \cdot (n_1^{(0)} + n_2^{(0)})}. \tag{9}$$

Einführung der speziellen Beziehungen (5) bis (8) ergibt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{n}_2 &= \frac{q \cdot \mathfrak{E} \cdot t}{\Delta n_{el}} \cdot \left(U_2 \cdot c_2 \cdot \frac{n_1^{(0)}}{n_1^{(0)} + n_2^{(0)}} - U_1 \cdot c_1 \cdot \frac{n_2^{(0)}}{n_1^{(0)} + n_2^{(0)}} \right) \\ &\simeq \frac{q \cdot \mathfrak{E} \cdot t}{\Delta n_{el}} \cdot (U_2 - U_1) \cdot c_2. \end{aligned} \tag{10}$$

Die Zahl Δn_{el} der durchgegangenen elektrischen Stromäquivalente ist gegeben zu:

$$\Delta n_{el} = \frac{\text{Amp} \cdot \text{sec}}{96\,500} = \frac{\mathfrak{E} \cdot \varkappa \cdot q \cdot t}{96\,500}. \tag{11}$$

---

[1]) Diese Festsetzung ist deshalb notwendig, weil bei flüssigen Legierungen ein festes Koordinatensystem fehlt. Bei wässerigen Lösungen wird bekanntlich auf konstantes Volumen oder konstante Wassermenge bezogen. Die verschiedenen Definitionen sind für verdünnte Lösungen praktisch gleichbedeutend. Die hier benutzte Definition erscheint gerade für Legierungen beliebigen Mischungsverhältnisses zweckmässig, weil so die Überführungszahl der Komponente 1 einfach gleich dem negativen Wert der Überführungszahl der Komponente 2 wird.

Hierin bedeutet $\varkappa$ die spezifische elektrische Leitfähigkeit in $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

Wird das Atomgewicht des Lösungsmittelmetalls 1 mit A_1, seine Dichte mit d_1 sowie der Molenbruch des gelösten Metalls 2 mit x_2 bezeichnet, so kann für die räumliche Konzentration c_2 gesetzt werden:

$$c_2 \cong x_2 \cdot \frac{d_1}{A_1}. \tag{12}$$

Aus (10) und (11) folgt mit (3), (4) sowie (12) als Schlussergebnis:

$$\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2} = \frac{96\,500}{\varkappa} \cdot (U_2 - U_1) \cdot \frac{c_2}{x_2} = \frac{96\,500}{300} \cdot \frac{z_2 D_2 - z_1 [D_1]}{\varkappa} \cdot \frac{N \varepsilon}{R T} \cdot \frac{d_1}{A_1}. \tag{13}$$

D. h. der Quotient von Überführungszahl und Molenbruch verdünnter Amalgame ist im wesentlichen gegeben durch den Unterschied der Diffusionskonstante D_2 des gelösten Metalls 2 und der Selbstdiffusionskonstante $[D_1]$ des Lösungsmittelmetalls 1 sowie die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ im Nenner.

Formel (13) sei zunächst auf das spezielle System: Cadmium gelöst in Quecksilber angewandt. Aus Messungen von K. SCHWARZ[1]) folgt für 25° C:

$$\left(\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right)_{Cd \text{ in } Hg \text{ (gef)}} = +6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}. \tag{14}$$

Zur grössenordnungsmässigen Prüfung von (13) sei $z_1 = z_2 = 2$ gesetzt und angenommen, dass die Selbstdiffusionskonstante des Lösungsmittels von gleicher Grössenordnung wie die Diffusionskonstante des gelösten Metalls ist:

$$|(D_2 - [D_1])| \lesssim D_2. \tag{15}$$

Ferner ist zu setzen: $D_2 = 1{\cdot}7 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [25° C[2])], $\varkappa = 10^4$, $\varepsilon = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$, $R = 8{\cdot}31 \cdot 10^7$, $T = 288$, $d_1 = 13{\cdot}6$, $A_1 = 200{\cdot}6$. Dann folgt:

$$\left|\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right|_{Cd \text{ in } Hg \text{ (ber)}} \lesssim 10 \cdot 10^{-4}. \tag{16}$$

Die grössenordnungsmässige Übereinstimmung der Zahlenwerte in (14) und (16) kann als Beweis dafür betrachtet werden, dass die Voraussetzung der unabhängigen Bewegungen von Quecksilber- und Cadmiumionen sowie Elektronen tatsächlich angenähert erfüllt ist, soweit in flüssiger Phase eine derartige Aussage überhaupt Sinn hat.

---

[1]) K. SCHWARZ, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 245. 1931. [2]) Interpoliert aus den Angaben von M. v. WOGAU, Ann. Physik (4) **23**, 345. 1907. Vgl. auch G. v. MEYER, Ann. Physik (3) **61**, 225. 1897.

Im besonderen bewährt sich die Annahme mehr oder weniger weitgehender Dissoziation der Metalle in Ionen und Elektronen. Die Frage nach der Wertigkeitsstufe bleibt allerdings offen, da die oben eingeführte Annahme $z_1 = 2$, $z_2 = 2$ für Quecksilber—Cadmium zwar plausibel erscheint, aber doch mehr oder weniger willkürlich ist und bei der grössenordnungsmässigen Betrachtung auch nicht ins Gewicht fällt.

Da der Wert $z_2 D_2 \sim z_1 [D_1]$ für Lösungen aller Metalle in Quecksilber von derselben Grössenordnung ist, sollte der in (16) berechnete Wert für $\frac{n_2}{x_2}$ für alle Amalgame bei Zimmertemperatur gelten. Tabelle 1 zeigt, dass dies mit Berücksichtigung des Ungleichheitszeichens in (16) der Fall ist.

Tabelle 1. Überführungszahlen in verdünnten Amalgamen.

System	$\frac{n_2}{x_2}$	Autor
Hg | *Na*	$-0{\cdot}5$ bzw. $0{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS und E. H. LANMAN[1]
Hg | *Na*	$-0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	R. KREMANN, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL[2]
Hg | *Na*	$-1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	M. LE BLANC und R. JÄCKH[3]
Hg | *K*	$-2 \cdot 10^{-4}$	G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS und E. H. LANMAN[1]
Hg | *K*	$-2 \cdot 10^{-4}$	R. KREMANN, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL[2]
Hg | *Ba*	$-1 \cdot 10^{-4}$	„ „ „
Hg | *Bi*	$-3 \cdot 10^{-4}$	„ „ „
Hg | *Bi*	$-5 \cdot 10^{-4}$	K. SCHWARZ[4]
Hg | *Cd*	$+6 \cdot 10^{-4}$	„
Hg | *Zn*	$+9 \cdot 10^{-4}$	„
Hg | *Sn*	$+3 \cdot 10^{-4}$	„

Die Unterschiede in den Zahlenangaben der verschiedenen Autoren sind erheblich, jedoch für die grössenordnungsmässige Betrachtung nicht wesentlich. Wegen der sogenannten Rückdiffusion während der Elektrolyse dürften die grösseren Werte der Wahrheit näher kommen als die kleineren. Von K. SCHWARZ wurde im wesentlichen die indirekte Methode der Messung elektromotorischer Kräfte von Diffusionsketten benutzt[5]). Diesen Angaben dürfte das grösste Gewicht beizumessen sein.

[1]) G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS u. E. H. LANMAN, J. Am. chem. Soc. **37**, 2656. 1915. [2]) R. KREMANN, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, Wien. Monatsh. Ch. **57**, 323. 1931. [3]) M. LE BLANC und R. JÄCKH, Z. Elektrochem. **35**, 395. 1929. [4]) K. SCHWARZ, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 245. 1931. **156**, 227. 1931. [5]) Vgl. auch O. SCARPA, Rend. Inst. Lomb. Sci. **62**. 1929. Atti R. Accad. Linc. (Roma), Rend. (6) **9**, 1007. 1929. Mem. Acad. Italia **1**, Nr. 5. 1930.

Bei einigen Amalgamen (*Na*, *K*, *Bi*, *Ba*) ist $\mathfrak{n}_2$ negativ; das gelöste Metall reichert sich an der Anode an. Im Sinne von Formel (14) ist hier $z_2 D_2 < z_1 [D_1]$ anzunehmen, d. h. die Ionen des gelösten Metalls wandern langsamer als die Ionen des Lösungsmittels, wie bereits F. Skaupy zur Deutung vorgeschlagen hatte. Die Diffusionskonstanten von Natrium, Kalium und Barium sind tatsächlich relativ klein [$\sim$ 0·5 bis 0·6 cm²/Tag für etwa 10° C; hingegen ist $D_{Cd} = 1·37$ cm²/Tag für die gleiche Temperatur[1]].

Für einige Amalgame sind die Überführungszahlen nach K. Schwarz[2]) ausserordentlich klein, so dass nur eine obere Grenze des Absolutwertes angegeben werden kann:

$$\text{System } Hg \mid Au: \quad \left|\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right| < 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{„} \quad Hg \mid Pb: \quad \left|\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right| < 0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{„} \quad Hg \mid Tl: \quad \left|\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right| < 0{\cdot}04 \cdot 10^{-4}.$$

Die Differenzen der $\left(\frac{\mathfrak{n}_2}{x_2}\right)$-Werte verschiedener Amalgame sollten bei exakter Gültigkeit von Gleichung (13) nur noch durch die Diffusionskonstanten der gelösten Metalle bestimmt sein, da die Selbstdiffusionskonstante $[D_1]$ herausfällt. Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, dass dieses Vorgehen quantitativ nicht berechtigt ist. Die Annahme der unabhängigen Bewegung von Ionen und Elektronen ist hierfür eine zu grobe Näherung. Eine genauere Erfassung der vorhandenen Wechselwirkungen erscheint zur Zeit nicht möglich.

[1]) M. v. Wogau, loc. cit. [2]) K. Schwarz, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 227. 1931.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.

Der thermische Farbwechsel von Kobaltochlorid gelöst in Pyridin.

Von

Ingeburg Rohde und **Eckhart Vogt.**

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 31.)

Spektralphotometrische Messungen der Absorptionskurven von $CoCl_2$ in Pyridin zwischen —45° und +105° C ergaben folgendes: Die Änderung der Lichtabsorption, die den etwa zwischen +10° und 50° C erfolgenden Farbumschlag von Rot nach Blau bedingt, erstreckt sich weit über diesen Temperaturbereich hinaus auf das ganze Beständigkeitsgebiet der Lösung; sie beruht offenbar nicht auf einer stetigen Formänderung der Absorptionskurve einer Molekülart, sondern auf einem mit der Temperatur verschieblichen Gleichgewicht zwischen zwei Molekülarten, die für sich temperaturunabhängige Absorptionsspektren besitzen, ohne Zwischenformen. Die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (bei 610 mμ) entspricht quantitativ einer bezüglich *Co* monomolekularen Reaktion $Co_{rot} \rightleftarrows Co_{blau}$, deren Wärmetönung 11700 cal beträgt. In einer für das Auge schon blau erscheinenden Lösung von 50° C beträgt der Anteil von Co_{rot} noch immer etwa 90%, erst über 97° C sinkt er unter 50%.

Die auffälligen Farberscheinungen gelöster Kobaltsalze sind trotz zahlreicher Untersuchungen[1]) in ihrer vollen Mannigfaltigkeit keineswegs erschöpfend erforscht, geschweige denn gedeutet. In grossen Zügen ergibt sich folgendes Bild: Der Übergang von der blassroten zur tiefblauen Farbe wird in allen Lösungsmitteln durch folgende Faktoren begünstigt: 1. Temperaturerhöhung; 2. Zufügen überschüssiger Halogenionen; 3. Konzentrationserhöhung des Kobaltsalzes. In den einzelnen Lösungsmitteln sind diese Faktoren verschieden stark wirksam. Z. B. erfolgt der thermische Farbwechsel je nach dem Lösungsmittel in verschiedenen Temperaturbereichen: in der Reihe Wasser—Pyridin—Alkohol—Aceton wird er zu immer tieferen Temperaturen verschoben. Die chemische Deutung der Farbwechsel ist besonders viel diskutiert. Den weitesten Kreis von Erscheinungen dürfte wohl der Deutungsversuch von A. Hantzsch[2]) erfassen, der den Übergang von roten zu blauen Formen mit dem

[1]) Literaturangaben bei H. Ley, Handb. d. Physik **21**, 68, 69. 1929.

[2]) A. Hantzsch, Z. anorg. Ch. **159**, 273. 1927. **166**, 237, 1927.

Wechsel der Koordinationszahl des *Co*-Atoms von 6 zu 4 begründet; z. B.:

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2 \rightarrow [Co(H_2O)_2Cl_2].$$

Indess ist die Unterscheidung zwischen roter und blauer Form natürlich unzureichend. Die Messungen von BRODE[1]) haben für verschiedene blaue Lösungen mehrere Typen von Absorptionsspektren ergeben, die durch Wellenlängen und Intensitätsverhältnisse der recht scharfen Einzelbänder klar zu unterscheiden sind. Diese Befunde zeigen aufs Deutlichste die Kompliziertheit der Verhältnisse.

Noch wenig quantitativ untersucht ist die Beeinflussung der Spektren durch die Temperatur. Einige solcher Messungen an wässerigen Kobaltsalzlösungen geben HOUSTOUN und BROWN[2]) im Rahmen ausgedehnter Absorptionsmessungen vom Ultraviolett bis ins Ultrarot an verschiedenen Schwermetall- und Alkalisalzen. An $CoCl_2$ in Pyridin hat HANTZSCH[3]) den thermischen Farbwechsel nach einer photographischen Methode qualitativ untersucht.

Eine quantitative Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskurve einer und derselben Lösung schien nun aus einem besonderen Anlass von Bedeutung. Seit LADENBURG[4]) ist der innere Zusammenhang zwischen Paramagnetismus und Lichtabsorption der Schwermetallsalze aufgedeckt, ohne doch bisher im einzelnen erforscht zu sein; denn noch fehlen hierfür ausreichende quantentheoretische Deutungen der Salzspektren. Die Berechnung der für den Paramagnetismus der Ionen und Komplexe charakteristischen Grösse des magnetischen Moments beruht nun auf der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und hat daher Unveränderlichkeit des betreffenden Gebildes in dem untersuchten Temperaturbereich zur Voraussetzung. Die Farbänderungen mit der Temperatur der Lösung lassen es von vornherein höchst fraglich erscheinen, dass diese Voraussetzung erfüllt ist; sie weisen offensichtlich auf Umwandlungen der gelösten Salze bei Temperaturänderungen hin[5]). Einen engen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Farbe und des magnetischen Moments

[1]) W. R. BRODE, J. Am. chem. Soc. **53**, 2457. 1931. Siehe auch schon A. HANTZSCH, loc. cit. [2]) R. A. HOUSTOUN und A. R. BROWN, Pr. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 521—558. **32**, 40 bis 61. 1911/12. [3]) A. HANTZSCH, Z. anorg. Ch. **159**, 291. 1927. In der Figur ist die Bezifferung der Kurven offenbar unrichtig. [4]) R. LADENBURG, Naturw. **8**, 5. 1920. Vgl. auch Z. physikal. Ch. **126**, 133. 1927. [5]) Vgl. auch W. GERLACH, J. Physique (6) **10**, 278. 1929.

schienen nun magnetische Messungen von H. FAHLENBRACH[1]) an Pyridinlösungen von $CoCl_2$ zu erbringen; es wurde daher parallel zu den magnetischen Messungen auch der thermische Farbwechsel dieser Lösungen quantitativ untersucht.

Experimentelles.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem KÖNIG-MARTENS-Spektralphotometer (Schmidt & Haensch) ausgeführt. Lichtquelle war eine 100-Watt-Projektionslampe.

Zur Herstellung definierter Temperaturen für die Absorptionsröhren diente folgende Anordnung: Drei Weissblechkästen sind mittels kleiner Hartgummiklötze fest ineinandergestellt. In dem innersten sind nebeneinander zwei Kupferröhren eingelötet, in die die Absorptionsröhren eingeschoben werden. Zum Verschluss der kreisförmigen Öffnungen in den Kastenwänden werden doppelte Glasfenster eingeschraubt, deren Fassungen mit Glasrohr wärmeisoliert verbunden sind. So ist dafür gesorgt, dass die Lufträume im Innern der Kupferrohre, zwischen den Kastenwänden und zwischen den Fensterplatten keine Kommunikation miteinander und nach aussen haben. Nur so kann bei Verwendung tiefer Temperaturen ein Beschlagen der durchstrahlten Glasflächen vermieden oder jedenfalls auf die äusseren Flächen beschränkt werden. Bei hohen Temperaturen war es günstiger, die Verschlussfenster wegzulassen, da sonst vielfach das verdunstende Lösungsmittel die Innenwand der Fenster beschlug.

Der Temperaturkasten wurde mit Kältemischungen (Eis-Kochsalz, Eis-$CaCl_2$, Kohlensäureschnee-Alkohol) oder mit Wasser gefüllt. Zur Heizung des Wassers wurde unter die Kupferröhren ein auf eine Glimmerscheibe gewickelter Heizdraht geschoben. Durch Rühren konnte leicht Gleichmässigkeit und Konstanz der Temperatur erzielt werden. Bei höheren Temperaturen erwies sich Paraffinöl zur Füllung wesentlich zweckmässiger als Wasser. Die Temperaturen wurden an einem Quecksilber- (bzw. Pentan-) Thermometer abgelesen. In einem Kontrollversuch wurde festgestellt, dass auch bei den höchsten Temperaturen ohne die Verschlussfenster im Innern der Absorptionsröhren die Badtemperatur sich einstellt. Dabei wurde auch die Trägheit der

[1]) H. FAHLENBRACH, erscheint demnächst in Ann. Physik. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Magnetismus des $CoCl_2$ bei Ersatz eines Lösungsmittels durch ein anderes (bei einer Temperatur) wurde schon früher kurz berichtet: E. VOGT, Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3) **9**, 42. 1928.

Temperatureinstellung im Innern der Absorptionsröhren ermittelt. Sie hatte die Grössenordnung einiger Minuten.

Die Absorptionsröhren waren einfache mit kleinen Einfülllöchern versehene Glasröhren, auf die die Abschlussplättchen mittels Syndetikon aufgekittet waren. War die Kittung vor dem Einfüllen der Lösung gut getrocknet, so hielt sie auch bei höheren Temperaturen dem Angriff des Pyridins genügend stand[1]). Das Fülloch wurde mit einem Cellophanhäutchen verklebt.

Die Lösungen wurden aus sorgfältig entwässertem Kobaltochlorid (Kahlbaum) hergestellt. Die Konzentrationen waren: $c = 0{\cdot}0453$, $0{\cdot}0226$ und $0{\cdot}00453$ Mol/Liter.

Die allgemein übliche Vertauschmethode[2]) zur Bestimmung des Schwächungsverhältnisses $\frac{J_0}{J}$, bei der Reflexionsverluste und ungleiche Intensitäten in den beiden Lichtbündeln sich ohne weiteres herausheben, war wegen des Temperaturkastens nicht angängig; das Austauschen der beiden Tröge durch Drehen des Kastens um 180° war nicht genügend bequem zu handhaben, um es ständig wiederholen zu können. Es musste daher öfters der „Nullwert" (beide Tröge mit Lösungsmittel oder beide Tröge entfernt!) ermittelt werden; während der Messreihen konnte der Nullwert nachgeprüft werden durch Messung im äussersten Rot oder im Blauviolett, wo die verwandten $CoCl_2$-Schichten meist kaum absorbierten. So konnten leicht Änderungen des Nullwertes bemerkt und ausgeschaltet werden, die bei diesen Versuchen durch Beschlagen der Gläser und Schlieren in den Flüssigkeiten sehr leicht auftreten. Die Schlierenfreiheit der Gesichtsfelder, die natürlich für jede Messung abgewartet werden musste, stellt zugleich ein Kriterium für Gleichmässigkeit der Temperatur in den Flüssigkeiten dar.

Ergebnisse.

1. Die Absorptionsspektren: Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen logarithmischen Extinktionskurven zeigt Fig. 1 $\left(\text{Molarer Extinktionskoeffizient: } \varepsilon = \frac{1}{c\,d} \log \frac{J_0}{J}\right)$. Es fällt besonders folgendes auf:

---

[1]) Allerdings tritt nach längerer Erhitzung leicht Gelbfärbung (Absorption im Blau-Violett) des Pyridins auf, die jedoch durch sauberes Kitten genügend gering gehalten werden konnte. [2]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. Physik (4) **12**, 984. 1903.

Das breite Absorptionsband zwischen etwa 450 und 600 mμ mit dem Maximum im Grün, das der roten Form von $CoCl_2$ in Pyridin zugehört, bleibt bei dem Farbwechsel in dieser Lösung fast unverändert erhalten. Die blaue Farbe wird bedingt durch die Gruppe von

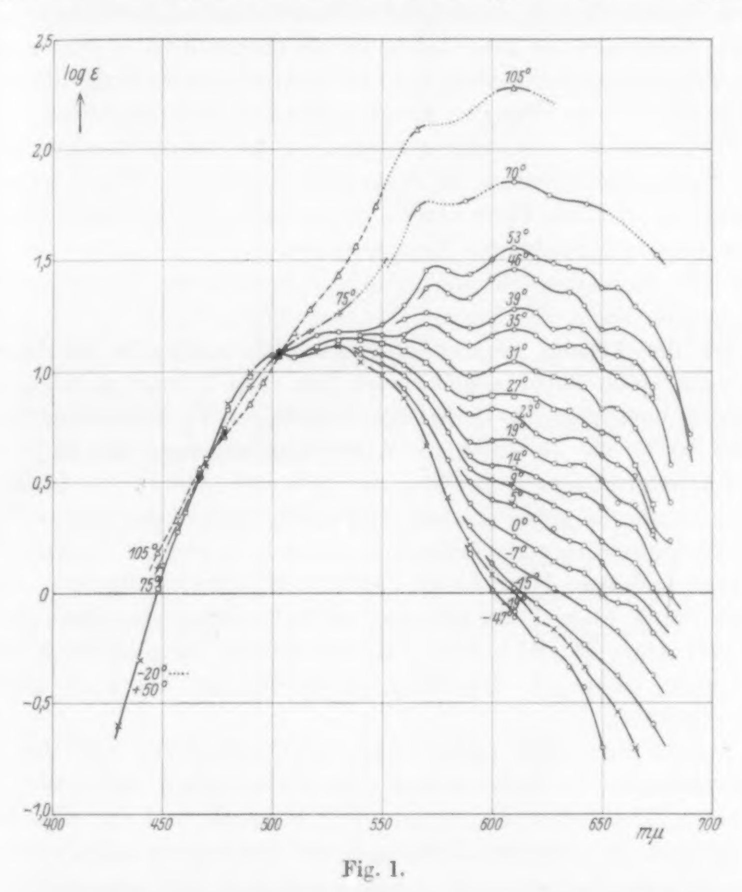


Fig. 1.

verhältnismässig scharfen Einzelbändern im Gelb-Rot zwischen etwa 550 und 700 mμ, die auch schon BRODE[1]) gemessen hat. Diese Gruppe setzt sich gewissermassen auf den unveränderten langwelligen Abfall des grünen Bandes auf und erreicht erheblich grössere Extinktionen als jenes. Es zeigt ein über seinen ganzen Wellenbereich vollkommen gleichmässiges Ansteigen mit der Temperatur. Je höher die Tempera-

[1]) W. R. BRODE, loc. cit.

tur, um so kurzwelligere Bezirke des grünen Bandes werden in diesen Anstieg mit einbezogen. Bei oberflächlicher Betrachtung sieht es also zunächst so aus, als sei das Band im Grün gar nicht für die rote Form allein charakteristisch, sondern auch in der Absorptionskurve der blauen Form enthalten, da es ja beim Farbwechsel nicht verschwindet. Genaue Messungen im Blau haben jedoch oberhalb 60° C einwandfrei eine geringe Absorptions*abnahme* bei Temperaturerhöhung erbracht, freilich nur in dem schmalen Bereich zwischen 470 und 503 mμ (vgl. Fig. 1). Damit ist wohl klar gezeigt, dass die Absorptionskurve der roten Form nicht einfach in derjenigen der blauen Form aufgeht, sondern ihr wirklich Platz macht, wenn auch erst bei den höchsten in der Lösung erreichbaren Temperaturen.

Schon diese Betrachtung der Absorptionskurven deutet also an, dass die rote Form offenbar erst bei recht hohen Temperaturen merklich aus der Lösung verschwindet, nachdem subjektiv die Lösung längst die blaue Farbe angenommen hat. Fig. 1 zeigt ja schlagend, wie wenig bevorzugt das Gebiet des subjektiven Farbumschlags (etwa 10° bis 50° C) für die objektive Absorptionsänderung ist; es ist nur der Temperaturbereich, in dem die gelb-rote Absorption in ihrem Betrag gerade die grüne erreicht und überschreitet. Aus dem subjektiven Farbumschlag einen Schluss zu ziehen, wie weit die Umwandlung von roter in blauer Form fortgeschritten ist, würde vollkommen irreführen, da die blaue Form offenbar vielfach stärker absorbiert als die rote und daher in viel kleinerer Konzentration die subjektive Farbe der Lösung bestimmt. Im folgenden werden wir das auch quantitativ erkennen.

2. *Das Farbgleichgewicht.* Das geschilderte Bild der Absorptionskurven — insbesondere das gleichmässige Anwachsen der gelb-roten Absorption im ganzen Wellenbereich und die (allerdings nur schwach angedeutete) Abnahme der blau-grünen Absorption bei den höchsten Temperaturen — gibt uns nun wirklich die Rechtfertigung dafür, den untersuchten Farbwechsel, wie wir es schon taten, als ein mit der Temperatur verschiebliches Gleichgewicht einer roten und einer blauen Form ohne Zwischenformen zu betrachten. Die Temperatur beeinflusst offenbar nur das Mengenverhältnis der beiden Formen, nicht aber die Form ihrer Absorptionskurven; dafür ist ein besonders guter Hinweis, dass alle Kurven (Fig. 1) sich bei *einer* Wellenlänge (503 mμ) schneiden; wenn bei dieser Wellenlänge rote und blaue Form gleich stark absorbieren, so muss ja

die Absorption der Lösung hier unabhängig von der Gleichgewichtslage sein[1]).

In den gemessenen Extinktionskoeffizienten des gelb-roten Absorptionsgebietes gewinnt man also ein Mass für die Konzentration der blauen Form. Wir haben die Wellenlänge des Extinktionsmaximums in diesem Gebiet: 610 mμ gewählt zur quantitativen Verfolgung des Farbwechsels, wie es Fig. 2 wieder in logarithmischer Darstellung zeigt.

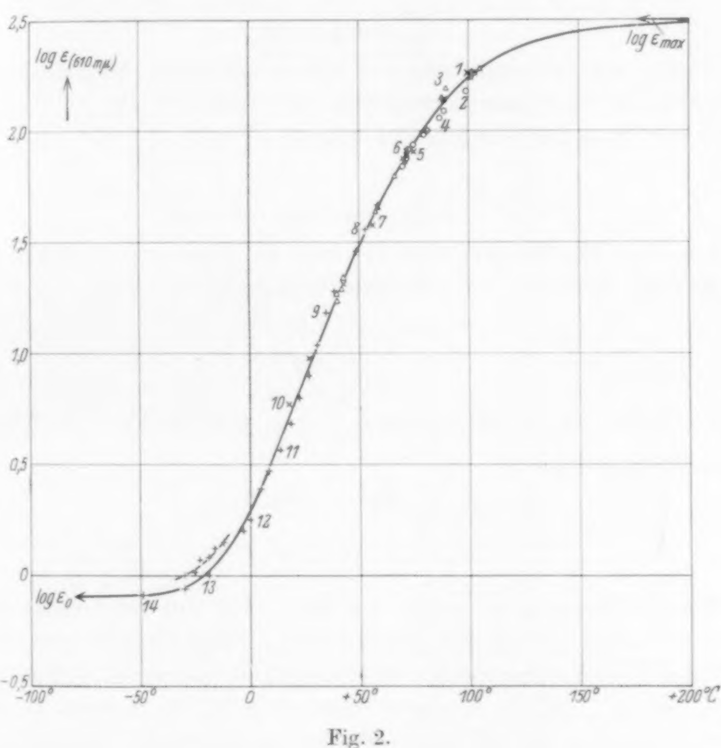


Fig. 2.

Um aus den gemessenen ε-Werten den jeweils in blauer Form vorhandenen Bruchteil „α" des gelösten Salzes angeben zu können, muss man einerseits die restliche Absorption der roten Form „ε_0",

[1]) Es ist der für den zweifarbigen Indikatorumschlag charakteristische Schnittpunkt aller Zwischenfarben-Absorptionskurven, von A. Thiel (Fortschr. d. Chem., Phys. u. physik. Chem. 18, 116. 1924) „isobestischer Punkt" genannt.

andererseits die Absorption der reinen blauen Form „ε_{max}" bei 610 mμ kennen; dann ist:

$$a = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_0}$$

und der Anteil an roter Form:

$$1 - a = \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_0}.$$

Nimmt man als einfachste und wahrscheinlichste Möglichkeit eine (bezüglich der *Co*-Atome) monomolekulare Reaktion $Co_{rot} \rightleftarrows Co_{blau}$ an, so hat das Massenwirkungsgesetz folgende Form:

$$K = \frac{a}{1-a} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_{max} - \varepsilon}. \tag{1}$$

Aus dem II. Hauptsatz ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von K nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{d T} = -\frac{W}{R T^2}. \tag{2}$$

Sie fordert Linearität von $\log K$ und $\frac{1}{T}$ und führt zur Berechnung der Reaktionswärme:

$$W = 4{\cdot}571 \cdot \frac{\log K_1 - \log K_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \text{ cal.} \tag{3}$$

Wie die Messpunkte in Fig. 2 zeigen, wird von den Grenzabsorptionen der roten und blauen Form in dem durch Gefrier- und Siedepunkt des Pyridins begrenzten Temperaturbereich zwar ε_0 wohl stark angenähert, ε_{max} jedoch durchaus nicht erreicht, wenn auch die Steilheit der $\log \varepsilon$-Kurve bei hohen Temperaturen schon bedeutend geringer wird. Durch Probieren wurden nun die Werte für ε_0 und ε_{max} ermittelt, die die beste Darstellung der gemessenen ε nach den Gleichungen (1) bis (3) ermöglichen. Es ergab sich:

$$\varepsilon_0 = 0{\cdot}803, \qquad \varepsilon_{max} = 316.$$

Mit diesen Werten ergibt sich die in Fig. 3 gezeichnete Gerade, aus deren Punkten die in Fig. 2 durchgezeichnete Kurve für $\log \varepsilon$ rückberechnet wurde. Diese Kurve stellt die Messungen innerhalb der Fehlergrenze vollkommen dar. (Die über der Kurve liegenden Punkte einer Messreihe zwischen $-10°$ und $-30°$ C sind offenbar durch eine Nullwertänderung gefälscht, die in dieser Darstellung ja eine senk-

rechte Parallelverschiebung bewirkt; ihre Neigung entspricht gut der Kurve.) Um auch in der Darstellungsweise der Fig. 3 die Fehlergrenze zu zeigen, sind einige der in Fig. 2 am weitesten von der Kurve abliegenden Punkte (mit gleicher Bezifferung) in Fig. 3 übertragen.

Die Neigung der Geraden in Fig. 3 ergibt für die Wärmetönung der Reaktion $Co_{\text{blau}} \rightarrow Co_{\text{rot}}$:

$$\underline{W = 11700 \text{ cal.}}$$

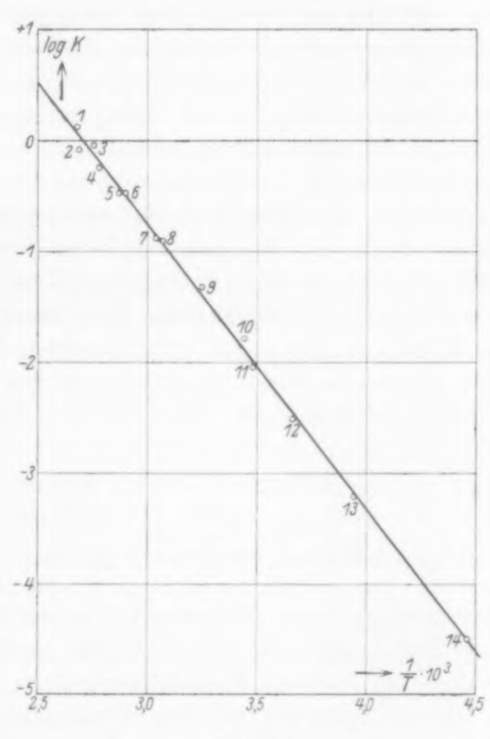


Fig. 3.

Wie schon betont, braucht die Reaktion nur in Bezug auf *Co* monomolekular zu sein, um obige Überlegungen zu rechtfertigen. Die in den farbigen Komplexen mit dem *Co*-Atom verbundenen Gruppen werden sich natürlich bei dem Farbwechsel nach Zahl und Art ändern. Hantzsch legt dem Farbwechsel in Pyridin folgende Reaktion zugrunde:

$$\underset{\text{rot}}{CoCl_2Py_4} \rightleftarrows \underset{\text{blau}}{CoCl_2Py_2} + 2\,Py. \tag{4}$$

Dabei überträgt er die Befunde an kristallisierten Salzen mit stöchiometrisch definierten Mengenverhältnissen auf die Lösungen, indem er aus der — vorerst nur subjektiv festgestellten — Farbanalogie auf die gleiche Zusammensetzung der Komplexe in beiden Aggregatzuständen schliesst, unter Benutzung der Tatsache, dass in den Pyridinlösungen wegen der äusserst geringen elektrischen Leitfähigkeit undissoziierte Komplexe stark vorherrschen müssen. Ob man jedoch im gelösten Zustand überhaupt ebenso scharf definierte Koordinationszahlen hat, oder aber verschwommenere Lösungsmittelhüllen mit mehr stetigem Übergang zum unbeeinflussten Medium, scheint wohl bisher noch nicht entschieden. Unser Befund, dass der Farbwechsel nicht durch einen stetigen Übergang der Absorptionskurven, sondern durch eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen zwei scharf unterscheidbaren Grenzformen ohne Zwischenzustände zu erklären ist, spricht für HANTZSCHs Annahme von Solvaten mit bestimmter Koordinationszahl. Auch für die spezielle Formulierung nach (4) geben unsere Messung eine gewisse Prüfungsmöglichkeit in der gefundenen Wärmetönung der Farbreaktion. Vor kurzem sind nämlich gerade die Bildungswärmen der kristallisierten Komplexsalze der beiden in (4) gegebenen Zusammensetzungen von HIEBER und MÜHLBAUER[1]) durch calorimetrische Messung von Lösungswärmen ermittelt:

$CoCl_2Py_4$: 34930 cal.
$CoCl_2Py_2$: 24720 „
Differenz: 10210 cal.

Die Übereinstimmung dieser Differenz mit unserem Wert für W dürfte schwerlich Zufall sein; sie ist wohl als starke Stütze für HANTZSCHs Annahme im Fall der Pyridinlösungen zu werten. Eine quantitative Übereinstimmung ist von vornherein nicht zu erwarten, da die beiden Werte sich durch die Differenz der Lösungswärmen der beiden Komplexsalze in Pyridin unterscheiden müssen.

Nach (4) wäre also das Lösungsmittel mit zwei Molekülen an der Reaktion beteiligt. Gleichung (1) wäre zu ersetzen durch:

$$\frac{a}{1-a}[Py]^2 = K = f(T). \tag{5}$$

[1]) W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Z. anorg. Ch. **186**, 97. 1930. Für diesen Literaturhinweis danke ich Herrn cand. chem. LOGEMANN.

Das bedeutet einerseits bei konstanter Temperatur eine Gleichgewichtsverschiebung mit der Konzentration des Salzes, jedoch nur in dem Masse, als durch Änderung der Salzkonzentration die Konzentration der Lösungsmittelmoleküle geändert wird. Da unsere konzentrierteste Lösung nur 0·045 Mol/Liter enthielt (Molenbruch = 0·0036), würde nach (4) bei weiterer Verdünnung $\frac{a}{1-a}$ nur noch in der Grössenordnung von 1% sich ändern können; die entsprechende Verschiebung der Geraden in Fig. 3 wäre unmerklich. Experimentell wurde die Konzentrationsabhängigkeit von ε (vor der theoretischen Durcharbeitung) an der doppelt und zehnfach verdünnten Urlösung geprüft. Dabei fand sich ein viel grösserer (freilich im Vergleich zum Temperatureinfluss immer noch geringfügiger) Effekt in der entgegengesetzten Richtung; $\log \varepsilon$ lag bei zehnfacher Verdünnung etwa um 0·1 höher, während die Neigung zur Temperaturachse bei mittleren Temperaturen genau gleich blieb. Da die Arbeit aus äusseren Gründen einen Abschluss verlangte, konnte dieser Befund jedoch noch nicht nachgeprüft werden[1].

Auch bei konstanter Konzentration würde sich nach (5) die Temperaturabhängigkeit von $\frac{a}{1-a}$ gegenüber (2) und (3) modifizieren, jedoch nur in dem Masse, als durch den Farbumschlag nach (4) die Pyridinkonzentration sich ändert, also für unsere Verdünnung gleichfalls unmerklich.

Für den Ausgangspunkt dieser Untersuchung, die Beurteilung der anfangs erwähnten magnetischen Messungen, sind die gewonnenen Ergebnisse recht überraschend. Es wurde bereits betont, zu welchen Trugschlüssen die Lage des subjektiven Farbumschlags verleiten kann. Bei 50° C, wenn die Lösung schon rein blau erscheint, ist das Konzentrationsverhältnis von Co_{blau} zu Co_{rot} doch erst 1 : 10; es wird 1 : 1 erst bei 97° C, also erst dicht unter dem Siedepunkt. Diese Lage des Gleichgewichts wird übrigens sehr gut bestätigt durch den anfangs

[1]) In Fig. 2 sind diese Messungen nicht enthalten. Die mit + bezeichneten Punkte sind an der Urlösung gewonnen; die drei anderen Bezeichnungen entsprechen drei Schichtdicken einer etwa zehnfach verdünnten Lösung, deren genaue Konzentration jedoch nicht mehr zu ermitteln war, da nach mehrwöchentlichem Stehen der Urlösung etwas festes Salz auskristallisiert war. Diese Messungen wurden daher unter Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit von ε an die anderen Messungen angeschlossen.

besprochenen Befund, dass bis 50° das Absorptionsband von Co_{rot} ganz unverändert erhalten bleibt und erst bei 70° und 100° eine geringe Schwächung bemerkbar wird.

Wenn Co_{blau} und Co_{rot} in Pyridin verschiedene magnetische Momente haben, so müsste sich das bei der Darstellung der Suszeptibilitätsmessungen im $\frac{1}{\chi}$-T-Diagramm gerade bei den höchsten in der Lösung erreichbaren Temperaturen äussern, während eine Krümmung in der Gegend der Zimmertemperatur[1]) nicht mit dem Farbumschlag in Zusammenhang gebracht werden kann.

Die Untersuchung wurde zum Teil durch Mittel der HELMHOLTZ-Gesellschaft ermöglicht, der wir zu grossem Dank verpflichtet sind. Auch Herrn Prof. GRÜNEISEN danken wir vielmals für sein förderndes Interesse.

[1]) H. FAHLENBRACH, loc. cit.

Gitterkonstanten einiger Verbindungen vom Spinelltypus.

Von

Heinrich Hauptmann und Jiří Novák.

(Eingegangen am 27. 11. 31.)

Herstellung von Ga_2MgO_4, Al_2MgO_4 und Al_2ZnO_4. Reinigung der Ausgangsmaterialien. Ermittlung der Gitterkonstanten.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt haben wir die Gitterkonstanten der Verbindungen Ga_2MgO_4, Al_2MgO_4 und Al_2ZnO_4 bestimmt, um zu ermitteln, in welcher Weise sich der Ersatz des Aluminiums durch Gallium auf die Gitterkonstanten analoger Verbindungen auswirkt. Zwar sind die Gitterkonstanten von Al_2ZnO_4 und Al_2MgO_4 schon früher in der Literatur angegeben[1]), jedoch differieren die Werte ziemlich erheblich, so dass zum Vergleich genaue Messungen notwendig erschienen.

Die Präparate sowie die Aufnahmen wurden von H. Hauptmann angefertigt. Die Ausmessung und Berechnung der Diagramme führte J. Novák aus.

Das zur Herstellung der Präparate benötigte MgO wurde aus $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ pro analysi mit Garantieschein von de Haën hergestellt. Die Lösung des Chlorids wurde mit einem geringen Überschuss Ammoncarbonat versetzt und erhitzt. Das so dargestellte Carbonat ging beim Glühen im Gas-Luftgebläse in Oxyd über.

Zur Gewinnung des Aluminiumoxyds gingen wir von Aluminiumchlorid pro analysi von de Haën aus. Das mit Ammoniak im Überschuss gefällte Hydroxyd wurde zur Befreiung von Gallium in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Nach zehnmaligem Umfällen enthielt das Präparat 0·0001 % Gallium und 0·01 % Eisen.

Galliumoxyd stellten wir aus Galliummetall, das Herr Professor Dr. V. M. Goldschmidt von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, Leopoldshall-Stassfurt, zu wissenschaftlichen Untersuchungen erworben hatte, dar, indem wir das Metall in Salpetersäure lösten und die Lösung mit

---

[1]) Die neuesten Bestimmungen sind: Für Al_2ZnO_4: S. Holgersson, Lunds Univ. Årskr. N. F. **23**, Nr. 9. 1927. Für Al_2MgO_4: E. Posnjak, The Lattice Dimensions of Spinel (Am. J. Sci. **16**, 528. 1928).

Ammoniak bis zum Umschlagspunkt von Methylrot versetzten. Das so gewonnene Oxyd enthielt noch 0·7% ZnO[1]). Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, durch Umkristallisieren des Galliumammoniumalauns das Zink weitgehend zu entfernen[2]).

Das ZnO war ein analysenreines Präparat von Merck. Von allen diesen Oxyden wurde der Glühverlust bestimmt und bei Berechnung der Einwagen zur theoretischen Menge zugeschlagen. Die so ermittelten Substanzmengen wurden in einer Achatreibschale nach Zugabe einer Messerspitze Methylenblau gemischt, bis der Farbstoff gleichmässig in der Substanz verteilt war. Das Gemisch pressten wir mittels einer hydraulischen Presse zu kleinen Pastillen von 11 mm Durchmesser. Es kam stets ein Druck von 5000 kg/cm² zur Anwendung. Diese Pastillen wurden in kleinen Quarztiegelchen im elektrischen Ofen getempert, und zwar:

Ga_2MgO_4	24·50 Stunden	bei 600°	und	168 Stunden	bei	1000°
Al_2ZnO_4	17·25 ,,	,, 600°	,,	99 ,,	,,	1000°
Al_2MgO_4	70·50 ,,	,, 600°	,,	128 ,,	,,	1000°.

Danach war die Reaktion, soweit man das aus dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm entnehmen kann, bei Ga_2MgO_4 und Al_2ZnO_4 quantitativ verlaufen. Lediglich das Diagramm des Al_2MgO_4 zeigte noch Linien von MgO. Die entsprechende Menge Al_2O_3 bildet wahrscheinlich einen Mischkristall mit Al_2MgO_4[3]). Nach 2stündigem Erhitzen über dem Gas-Luftgebläse im Platintiegel war die Reaktion zu Ende geführt.

Die röntgenographische Untersuchung der Stoffe geschah in folgender Weise. Ein Stück der Pastille wurde im Achatmörser gepulvert. Zur Prüfung auf Abwesenheit von Ausgangssubstanzen wurden die Präparate ohne Vergleichssubstanz mit Nickelfolie zur Absorption der K_β-Linie aufgenommen und die Filme ausgewertet. War die Einheitlichkeit des Präparats festgestellt, so wurde ein Teil davon für sich allein, ein Teil nach inniger Vermischung mit etwa $^1/_6$ Volumen Silber in ein Gelatineröhrchen von 0·8 mm innerem Durch-

[1]) Alle diese Bestimmungen wurden von Herrn Dr. R. MANNKOPFF und Herrn Dr. CL. PETERS in unserem Institut nach der von ihnen beschriebenen Methode (Z. Physik **70**, 444. 1931) durchgeführt. [2]) Das Ga_2MgO_4 und das Al_2MgO_4 enthielten noch 0·1% ZnO. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH und G. LUNDE, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente **5**, 25. 1925. F. RINNE, N. Jb. Min. **58**, 43. 1928.

messer eingefüllt. Bei den Aufnahmen kam eine Elektronenröhre mit Strichfokus, Kupferantikathode und LINDEMANN-Fenster zur Verwendung. Die Kameras hatten 57·4 mm effektiven Durchmesser.

Die Aufnahmen ohne Vergleichssubstanz sind mit allen gefundenen, noch sicher messbaren Linien in Tabelle 1 und 3 wiedergegeben. Von den Aufnahmen mit Vergleichssubstanz (Tabelle 2, 4 und 5) sind nur die gut messbaren Linien angegeben, die zur Berechnung der Gitterkonstanten verwendet wurden.

Tabelle 1. Film Nr. 1087. Ga_2MgO_4 ohne Vergleichssubstanz. Kameradurchmesser 57·4 mm. Cu-Strahlung. 23 Kilovolt, 21 Milliamp. $1^1/_4$ Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm. Korrektion $K=0° 12'$, also $\vartheta'=\vartheta-0° 12'$. CuK_α-Mittel: 1·539 Å. CuK_β: 1·389 Å.

Int. beob.	$2d$ mm	ϑ' $K=0° 12'$	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	$\sin^2\vartheta'$ β-Linien	Indices
2	28·7	13° 45'	—	8 · 0·00707	β 2 2 0
8	31·7	15 15	8 · 0·00864	—	2 2 0
5	33·6	16 12	—	11 · 0·00707	β 3 1 1
9	37·1	17 57	11 · 0·00863	—	3 1 1
1 bis 2	38·6	18 42	12 · 0·00858	—	2 2 2
3	40·2	19 30	—	16 · 0·00696	β 0 0 4
6	44·9	21 51	16 · 0·00865	—	0 0 4
1	49·8	24 18	—	24 · 0·00705	β 4 2 2
6	52·9	25 51	—	27 · 0·00704	β 5 1 1, 3 3 3
6	55·3	27 04	24 · 0·00862	—	4 2 2
5	57·8	28 18	—	32 · 0·00702	β 4 4 0
8	58·9	28 53	27 · 0·00862	—	5 1 1, 3 3 3
10	64·7	31 45	32 · 0·00865	—	4 4 0
3	67·6	33 12	—	43 · 0·00698	β 5 3 3
4	73·1	35 57	40 · 0·00861	—	6 2 0
6 bis 7	76·2	37 30	43 · 0·00862	—	5 3 3
3	77·2	38 00	44 · 0·00861	—	6 2 2
1	78·7	38 45	—	56 · 0·00699	β 6 4 2
5 bis 6	81·3	40 03	—	59 · 0·00701	β 7 3 1, 5 5 3
6	89·2	44 00	56 · 0·00861	—	6 4 2
8	92·2	45 30	59 · 0·00862	—	7 3 1, 5 5 3
3	94·4	46 36	—	75 · 0·00704	β 7 5 1, 5 5 5
6	97·1	47 57	64 · 0·00861	—	0 0 8
5	105·1	51 57	72 · 0·00861	—	8 2 2, 6 6 0
8	108·2	53 30	75 · 0·00861	—	7 5 1, 5 5 5
4	111·7	55 15	—	96 · 0·00703	β 8 4 4
4	113·5	56 09	80 · 0·00862	—	8 4 0
7	125·9	62 21	91 · 0·00862	—	9 3 1
10	132·7	65 45	96 · 0·00865	—	8 4 4

Für CuK_α ist $\sin^2\vartheta'=0·008620\ (h^2+k^2+l^2)$. CuK_α-Reflexionen: $a_\omega=8·28$ Å.

Für CuK_β ist $\sin^2\vartheta'=0·007025\ (h^2+k^2+l^2)$. CuK_β-Reflexionen: $a_\omega=8·28$ Å.

Tabelle 2. Film Nr. 1086. Ga_2MgO_4 mit Ag. Kameradurchmesser 57·4 mm. Cu-Strahlung. 23 Kilovolt, 21 Milliamp. 1 3/4 Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm. CuK_α-Mittel: 1·539 Å.

Int. beob.	2 d mm	Ag ber.	2 ϑ' korr.	sin² ϑ' α-Linien	Indices
7	37·5	—	35° 55'	11 · 0·00863	3 3 1
7	39·7	38° 09'	—	—	Ag
1	41·3	39 50	—	—	β Ag
7	46·0	44 21	—	—	Ag
4	55·8	—	54 08	24 · 0·00863	4 2 2
7	59·4	57 36	—	—	β Ag Koinzidenz
8	65·1	—	63 25	32 · 0·00863	4 4 0
7	66·2	64 31	—	—	Ag
2	70·3	68 47	—	—	β Ag
4	73·8	72 19	—	—	β Ag Koinzidenz
5	76·7	—	75 01	43 · 0·00862	5 3 3
10	79·2	77 30	—	—	Ag
5	83·3	81 38	—	—	Ag
6	89·8	—	88 02	56 · 0·00862	6 4 2
7	93·0	—	91 14	59 · 0·00865	7 3 1, 5 5 3
5	97·9	—	96 10	64 · 0·00865	0 0 8
1	105·9	—	104 08	72 · 0·00864	8 2 2, 6 6 0
7	108·8	—	107 02	75 · 0·00861	7 5 1, 5 5 5
10	112·4	110 40	—	—	Ag Koinzidenz
2	114·4	113 06	—	—	β Ag
7	116·9	115 06	—	—	Ag
6	126·9	—	125 04	91 · 0·00865	9 3 1
9	133·2	—	131 18	96 · 0·00864	8 4 4
7	137·0	135 10	—	—	Ag

Für CuK_α ist $\sin^2\vartheta' = 0{\cdot}008639\,(h^2+k^2+l^2)$. CuK_α-Reflexionen: $a_\omega = \mathbf{8{\cdot}279} \pm 0{\cdot}006$ Å.

Tabelle 3. Film Nr. 1159. Al_2ZnO_4 ohne Vergleichssubstanz. Kameradurchmesser 57·4 mm. Cu-Strahlung. 23 Kilovolt, 21 Milliamp. 1 1/2 Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm. Korrektion $K = 0°\,12'$, also $\vartheta' = \vartheta - 0°\,12'$. CuK_α-Mittel: 1·539 Å. CuK_β: 1·389 Å.

Int. beob.	2 d mm	ϑ' K=0° 12'	sin² ϑ' α-Linien	sin² ϑ' β-Linien	Indices
3	29·2	14·0	—	8 · 0·00734	β 2 2 0
8	32·4	15·6	8 · 0·00904	—	2 2 0
6	34·2	16·5	—	11 · 0·00733	β 3 1 1
9	38·0	18·4	11 · 0·00905	—	3 1 1
1	45·8	22·3	16 · 0·00899	—	0 0 4
3	50·2	24·5	19 · 0·00905	—	3 3 1

Tabellle 3 (Fortsetzung).

Int. beob.	2 d mm	ϑ' $K=0°\,12'$	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	$\sin^2\vartheta'$ β-Linien	Indices
1	50·9	24·85	—	24 · 0·00735	β 4 2 2
3	54·0	26·4	—	27 · 0·00732	β 5 1 1, 3 3 3
7	56·7	27·75	24 · 0·00903	—	4 2 2
3	59·2	29·0	—	32 · 0·00734	β 4 4 0
9	60·4	29·6	27 · 0·00903	—	5 1 1, 3 3 3
10	66·4	32·6	32 · 0·00907	—	4 4 0
0 bis 1	69·6	34·2	35 · 0·00902	—	5 3 1
4	75·0	36·9	40 · 0·00902	—	6 2 0
6	78·2	38·5	43 · 0·00901	—	5 3 3
2	80·7	39·75	—	56 · 0·00730	β 6 4 2
2	83·5	41·15	48 · 0·00902	—	4 4 4
8	91·8	45·3	56 · 0·00902	—	6 4 2
9	94·9	46·85	59 · 0·00902	—	7 3 1, 5 5 3
0 bis 1 ?	97·0	47·9	—	75 · 0·00707	β 7 5 1, 5 5 5?
5	100·1	49·45	64 · 0·00902	—	0 0 8
7	108·8	53·8	72 · 0·00904	—	8 2 2, 6 6 0
9	112·0	55·4	75 · 0·00903	—	7 5 1, 5 5 5
9	131·5	65·15	91 · 0·00904	—	9 3 1
10	139·2	69·0	96 · 0·00907	—	8 4 4

Für CuK_α ist $\sin^2\vartheta' = 0·009026\ (h^2+k^2+l^2)$. CuK_α-Reflexionen: $a_\omega = \mathbf{8·09}$ Å.

Für CuK_β ist $\sin^2\vartheta' = 0·007321\ (h^2+k^2+l^2)$. CuK_β-Reflexionen: $a_\omega = \mathbf{8·09}$ Å.

Tabelle 4. Film Nr. 1189. $\boldsymbol{Al_2ZnO_4}$ mit *Ag*. Kameradurchmesser 57·4 mm. *Cu*-Strahlung. 23 Kilovolt, 21 Milliamp. 2 Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm. CuK_α: 1·539 Å.

Int. beob.	2 d mm	*Ag* ber.	$2\vartheta'$ korr.	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	Indices
8	32·5	—	31° 08′	8 · 0·00900	2 2 0
4	35·5	34° 18′	—	—	β *Ag*
9	38·1	—	36 44	11 · 0·00902	3 1 1
9	39·5	38 09	—	—	*Ag*
2	41·0	39 50	—	—	β *Ag* Koinzidenz
7	45·7	44 20	—	—	*Ag*
5	57·0	—	55 32	24 · 0·00904	4 2 2
3	58·9	57 36	—	—	β *Ag*
9	60·8	—	59 18	27 · 0·00906	5 1 1, 3 3 3
7	65·9	64 31	—	—	*Ag*
9	66·8	—	65 16	32 · 0·00908	4 4 0
5	70·1	68 47	—	—	β *Ag* Koinzidenz
10	78·8	77 30	—	—	*Ag* Koinzidenz
4	82·9	81 38	—	—	*Ag* Koinzidenz
5	92·4	—	90 44	56 · 0·00904	6 4 2
7	95·7	—	94 00	59 · 0·00906	7 3 1, 5 5 3

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Int. beob.	2 d mm	Ag ber.	2 ϑ' korr.	$\sin^2 \vartheta'$ α-Linien	Indices
3	99·4	98° 01′	—	—	Ag
5	100·9	—	99° 12′	64 · 0·00906	0 0 8
4	109·3	—	107 32	72 · 0·00903	8 2 2, 6 6 0
10	112·5	110 40	—	—	Ag Koinzidenz

Für CuK_α ist $\sin^2 \vartheta' = 0{\cdot}009042\,(h^2 + k^2 + l^2)$. CuK_α-Reflexionen: $a_\omega =$ **8·093** ± 0·004 Å.

Tabelle 5. Film Nr. 1198. Al_2MgO_4 mit Ag. Kameradurchmesser 57·4 mm. Cu-Strahlung. 23 Kilovolt, 21 Milliamp. $2^1/_4$ Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm. CuK_α: 1·539 Å. CuK_β: 1·389 Å.

Int. beob.	2 d mm	Ag ber.	2 ϑ' korr.	$\sin^2 \vartheta'$ α-Linien	$\sin^2 \vartheta'$ β-Linien	Indices
3	35·7	34° 18′	—	—	—	β Ag
6	38·2	—	36° 53′	11 · 0·00909	—	3 1 1
8	39·5	38 09	—	—	—	Ag
6	45·7	44 20	—	—	—	Ag
6	46·2	—	45 03	16 · 0·00916	—	0 0 4
3	54·5	—	53 29	—	27 · 0·00749	β 5 1 1, 3 3 3
3	56·9	—	55 54	24 · 0·00913	—	4 2 2
3	58·6	57 36	—	—	—	β Ag
3	59·5	—	58 30	—	32 · 0·00746	β 4 4 0
6	60·7	—	59 42	27 · 0·00917	—	5 1 1, 3 3 3
6	65·5	64 31	—	—	—	Ag
8	66·6	—	65 35	32 · 0·00916	—	4 4 0
5	70·0	68 47	—	—	—	β Ag
3	73·4	72 19	—	—	—	β Ag
2	74·4	—	73 27	—	48 · 0·00744	β 4 4 4
3	75·3	—	74 21	40 · 0·00912	—	6 2 0
10	78·7	77 30	—	—	—	Ag Koinzidenz
5	82·6	81 38	—	—	—	Ag
3	83·7	—	82 46	48 · 0·00911	—	4 4 4
2	86·8	85 53	—	—	—	β Ag
1 bis 2	88·2	—	87 17	—	64 · 0·00744	β 0 0 8
3	92·1	—	91 11	56 · 0·00911	—	6 4 2
6	95·3	—	94 23	59 · 0·00912	—	7 3 1, 5 5 3
0·5	97·0	95 52	—	—	—	Ag
5	99·0	98 01	—	—	—	Ag Koinzidenz
6	100·4	99 14	—	(64 Koinzidenz)	—	β Ag Koinzidenz
1	101·8	—	100 53	—	80 · 0·00742	β 8 4 0
3	108·9	—	108 00	72 · 0·00909	—	8 2 2, 6 6 0

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Int. beob.	$2d$ mm	Ag ber.	$2\vartheta'$ korr.	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	$\sin^2\vartheta'$ β-Linien	Indices
8	111·6	110° 40′	—	—	—	Ag Koinzidenz
3	114·0	113 06	—	—	—	Ag
8	116·0	115 06	—	—	—	Ag
3	118·0	—	117° 08′	80 · 0·00910	—	8 4 0

Für CuK_α ist $\sin^2\vartheta' = 0·009115\,(h^2+k^2+l^2)$. CuK_α-Reflexionen: $a_\omega = \mathbf{8·059} \pm 0·004$ Å.
Für CuK_β ist $\sin^2\vartheta' = 0·007433\,(h^2+k^2+l^2)$. CuK_β-Reflexionen: $a_\omega = 8·057 \pm 0·006$ Å.

In den Tabellen bedeutet $2d$ den gemessenen Abstand der Aussenkanten zweier entsprechender Linien, $s = 0·8$ mm den inneren Durchmesser der Gelatinestäbchen, ϑ' den korrigierten Glanzwinkel. Die Divergenzkorrektion für die Aufnahmen ohne Vergleichssubstanz wurde nach der von V. M. Goldschmidt angegebenen Formel berechnet[1]). Die Aufnahmen mit Silber wurden in der üblichen, von Wyckoff angegebenen Weise ausgewertet.

Aus den Tabellen geht hervor, dass bei allen diesen Verbindungen nur gerade oder nur ungerade, nicht aber gemischte Indices auftreten. Dementsprechend muss also das Gitter kubisch flächenzentriert sein. Aus dem Verhältnis der Reflexintensitäten kann man schliessen, dass die Strukturen der Verbindungen dem Spinelltypus angehören.

Die Vergrösserung der Gitterkonstante im Magnesiumspinell infolge der Substitution von Gallium für Aluminium ist nur klein. Die Tatsache, dass der Ionenradius des Galliums (0·62 Å) grösser ist als der des Aluminiums (0·57 Å), wirkt sich auch hier in einer Vergrösserung der Gitterkonstante des Galliumspinells gegenüber der des Aluminiumspinells aus. Die bei den Magnesiumspinellen gefundene Differenz der Gitterkonstanten von Gallium und Aluminiumverbindung unterscheidet sich nur um $^1/_{100}$ Å von der bei den entsprechenden Zinkspinellen ermittelten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, in der wir den Wert für Ga_2ZnO_4 der Arbeit von Fr. Buschendorf[2]) entnehmen:

$$\left.\begin{array}{l} Ga_2MgO_4: a_\omega = 8·279 \pm 0·006\ \text{Å} \\ Al_2MgO_4: a_\omega = 8·059 \pm 0·004\ \text{Å} \end{array}\right\} \Delta_{Ga-Al} = 0·22\ \text{Å},$$

$$\left.\begin{array}{l} Ga_2ZnO_3: a_\omega = 8·323 \pm 0·004\ \text{Å} \\ Al_2ZnO_4: a_\omega = 8·093 \pm 0·004\ \text{Å} \end{array}\right\} \Delta_{Ga-Al} = 0·23\ \text{Å}.$$

[1]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium (Danske Selsk. Skr. 7, Nr. 2. 1923). [2]) Fr. Buschendorf, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 297. 1931.

Die spez. Gewichte berechnet aus den Gitterkonstanten und den Molekulargewichten, unter Annahme von 8 Molekülen in der Elementarzelle, ergeben sich

für Ga_2MgO_4: $s = \frac{8 \cdot 27{\cdot}76 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}{(8{\cdot}279 \cdot 10^{-8})^3} = 5{\cdot}298$,

für Al_2ZnO_4: $s = \frac{8 \cdot 183{\cdot}32 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}{(8{\cdot}093 \cdot 10^{-8})^3} = 4{\cdot}565$,

für Al_2MgO_4: $s = \frac{8 \cdot 142{\cdot}26 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}{(8{\cdot}059 \cdot 10^{-8})^3} = 3{\cdot}588$.

Zusammenfassung

Es werden die Verbindungen Al_2MgO_4, Ga_2MgO_4 und Al_2ZnO_4 hergestellt und ihre Gitterkonstanten ermittelt.

Die Arbeit wurde im Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt für die Anregung und das Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, bestens zu danken.

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von C. L. Clark und Mitarbeitern „The lattice dimensions of spinels" (Am. J. Sci. **12**, 539. 1931). Die dort angegebenen Gitterkonstanten für Al_2MgO_4 und Al_2ZnO_4 unterscheiden sich von den unsrigen sowohl hinsichtlich des Absolutwertes, als auch dadurch, dass die Gitterkonstante des Al_2MgO_4 um 0·025 Å grösser angegeben wird als die des Al_2ZnO_4. Wir möchten jedoch glauben, dass die von uns ermittelten Werte die richtigen sind, da erstens die von uns gewählte Herstellungsweise eine grössere Sicherheit für Reinheit der Präparate bietet, zweitens die Verfasser die Genauigkeit ihrer Messungen doch wohl überschätzen. So geben sie trotz Schwankungen der einzelnen Gitterkonstantenwerte bis 0·06 Å eine Fehlergrenze von nur ± 0·001 bzw. ± 0·003 Å.

Göttingen, den 21. November 1931.

Notiz über die elektrischen Momente einiger Cyclohexanderivate[1]).

Von

O. Hassel und **E. Næshagen.**

(Eingegangen am 30. 11. 31.)

Es werden Gründe dafür angegeben, dass das β-Benzolhexachlorid tatsächlich ein Dipolmoment Null hat. Die Momente der einfachen Halogencyclohexane werden angegeben (Chlorid und Bromid 2·1, Jodid 2·0).

J. W. Williams und J. M. Fogelberg[2]) haben vor einiger Zeit die Bestimmung der elektrischen Momente von α- und β-Benzolhexachlorid publiziert, deren Momente früher von uns bestimmt worden waren[3]). Das Moment der α-Verbindung haben sie gleich $2{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. gefunden, in guter Übereinstimmung mit unserem Wert (2·20). Im Falle der β-Verbindung leiten sie ein Moment von $\mu = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. ab, während wir aus unseren Messungen geschlossen hatten, dass das Moment so klein ist, dass es nicht von Null zu unterscheiden ist. Da wir in unserer Veröffentlichung unsere Gründe für diesen Schluss nicht gegeben hatten (unsere Messungen der Dielektrizitätskonstanten [DK] der benzolischen Lösungen stimmen ganz gut mit denjenigen Williams und Fogelbergs überein), wollen wir sie hier mitteilen. Wie man aus einer Messung bei 60° C und bei einer Konzentration einer nahezu gesättigten Lösung (0·0586 mol.) sieht, passt der P_{A+O}-Wert bei dieser Konzentration sehr gut zu den P_{A+O}-Werten von Williams und Fogelberg, welche ihn für P^{∞}_{A+O} zu 9·4 cm³ angeben. Andererseits haben wir die DK des festen β-Benzolhexachlorids bestimmt und ebenso für dieselben ziemlich grossen Kristalle auch direkt den Brechungsindex für die Natrium-*D*-Linie. Da die Kristalle kubisch sind und einen Schmelzpunkt >300° C haben, sollte die Bestimmung der Atompolarisation nach der Methode

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt. [2]) J. W. Williams und J. M. Fogelberg, J. Am. chem. Soc. **53**, 2096. 1931. [3]) O. Hassel und E. Næshagen, Tidskr. Kjemi og Bergvesen **10**, 126. 1930. Chem. Ztrblt, **1931**, I, 893.

von ERRERA hier, falls überhaupt, Anwendung finden können. Unsere Messungen gaben uns für die DK den Wert 3·13 und für den Brechungsexponenten $n = 1·657$, so dass wir aus der von der Kristallanalyse her bekannten Dichte 1·88 für den Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d}$ den Wert 64·2 cm³, und für den Ausdruck $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$ den Wert 56·9 cm³ bekommen.

Falls wir die Differenz dieser beiden Grössen mit der Atompolarisation P_A identifizieren, finden wir dafür 7·3 cm³. Wir sind in keiner Weise überrascht, eine Atompolarisation von dieser Grösse zu finden, da EGIL HALMÖY und der eine von uns[1]) kürzlich für das symmetrische (trans)-1,4-Dichlorcyclohexan (Schmelzpunkt 102° C) einen P_{A+O}-Wert von 2·3 cm³ beobachteten; in dieser Verbindung sind zwei $C—Cl$-Bindungen vorhanden.

Wir glauben daher, dass wir berechtigt sind zu schliessen, dass in beiden Fällen (β-$C_6H_6Cl_6$ und trans-1,4-$C_6H_{10}Cl_2$) die Orientierungspolarisation in Wirklichkeit Null ist.

In Verbindung mit den eben erwähnten Messungen benutzen wir die Gelegenheit, einige Messungen an anderen einfachen Cyclohexanderivaten mitzuteilen, von denen einige schon von J. W. WILLIAMS[2]) gemessen worden sind. Der genaue Wert dieser Momente hat so grosses Interesse bei der Diskussion der Momente der Biderivate des Cyclohexans, dass wir es für notwendig gefunden haben, sie selbst zu messen. Wie man sieht, sind unsere Werte für das Chlorid und Bromid ($2·1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.) um 0·2 kleiner, als die von WILLIAMS gefundenen, ein Unterschied von derselben Grösse wie zwischen unseren Messungen des 1,4-Methylcyclohexans[3]). Für das Jodid finden wir einen Wert (2·0), welcher etwas kleiner ist, als die Werte für die beiden anderen Halogenide.

Indem wir die experimentellen Daten mitteilen, welche unseren obigen Bemerkungen zugrunde liegen, wollen wir bemerken, dass alle Messungen in benzolischen Lösungen ausgeführt wurden, und dass unsere Methode und die angewandten DK des Benzols diejenigen sind, die in unseren früheren Veröffentlichungen in dieser Zeitschrift und in

[1]) Soll später in dieser Zeitschrift publiziert werden. [2]) J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **52**, 1831. 1930. [3]) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Tidsskr. Kjemi og Bergvesen **10**, 81. 1930.

der Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen[1]) angegeben wurden. In unseren Tabellen sind die Molaritäten, die $\Delta\varepsilon$, ε und die Werte von $p=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ und schliesslich $\Delta p_E=\frac{n^2-1}{n^2+2}-\frac{n'^2-1}{n'^2+2}$ (n und n' sind die extrapolierten Werte der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel, P_{A+O} ist

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. β-Hexachlorcyclohexan (trans). (Die Messung wurde bei 60° C ausgeführt).					
0·05865	0·0044	2·1644	0·27995	0·00025	8·5
2. Chlorcyclohexan (Sdp. 141° C).					
0·09376	0·051	2·292	0·3010	0·0002	91·7
0·1156	0·063	2·304	0·3030	0·0003	92·6
0·1348	0·074	2·315	0·3048	0·0003	92·7
0·1477	0·082	2·323	0·3060	0·0003	92·8
0·1485	0·082	2·323	0·3060	0·0003	92·3
0·1688	0·094	2·335	0·3080	0·0003	93·0
0·2048	0·116	2·357	0·3115	0·0005	94·7
$P^{\infty}_{A+O}=91$; $\mu=2{\cdot}07\cdot10^{-18}$ elektrostat. Einh.					
3. Bromcyclohexan (Sdp. 162·5° bis 163° C).					
0·06161	0·036	2·277	0·2986	0	97·4
0·08088	0·048	2·289	0·3005	0	98·9
0·1143	0·068	2·309	0·3038	0·0001	98·9
0·1153	0·070	2·311	0·3041	0·0001	100·6
0·1478	0·092	2·333	0·3076	0·0001	102·2
0·1727	0·106	2·347	0·3099	0·0001	100·8
0·1730	0·107	2·348	0·3100	0·0001	101·2
0·1847	0·115	2·356	0·3113	0·0001	101·8
0·2012	0·127	2·368	0·3132	0·0002	103·4
0·2496	0·160	2·401	0·3183	0·0002	103·8
0·2519	0·161	2·402	0·3185	0·0002	103·6
$P^{\infty}_{A+O}=95$; $\mu=2{\cdot}11\cdot10^{-18}$ elektrostat. Einh.					
4. Jodcyclohexan (Sdp. bei 107° C bei 60 mm *Hg*).					
0·1206	0·071	2·312	0·3043	0·0003	94·5
0·1400	0·086	2·327	0·3066	0·0003	97·9
0·1644	0·099	2·340	0·3088	0·0004	96·1
0·1750	0·109	2·350	0·3103	0·0004	98·9
0·1848	0·113	2·354	0·3110	0·0004	101·7
0·2096	0·137	2·378	0·3148	0·0005	103·5
$P^{\infty}_{A+O}=83$; $\mu=1{\cdot}98\cdot10^{-18}$ elektrostat. Einh.					

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) 4, 217. 1929. Für Messungen bei höherer Temperatur vgl. Z. physikal. Ch. (B) 8, 357. 1930.

die Summe der molaren Orientierungspolarisation und der Atompolarisation der gelösten Moleküle, P_{A+O}^{∞} dieser Wert bei unendlicher Verdünnung) angegeben.

Diese Arbeit wurde am 26. September 1931 an das Journal of the American Chemical Society geschickt; am 16. November erhielten wir sie zurück mit Bemerkungen des Herrn Dr. J. W. Williams, der vom Herausgeber die Arbeit zur Durchsicht bekommen hatte. Da nach Mitteilung des Herausgebers eine Veröffentlichung in diesem Journal erst Februar oder März erfolgen könnte, haben wir vorgezogen unsere Arbeit der Zeitschrift für physikalische Chemie zu übergeben.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
November 1931.

Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Eisenpentacarbonyl.

Von

W. Graffunder und Erich Heymann.

(Aus dem Physikalischen Institut und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 8. 12. 31.)

Es wurde das Dipolmoment des Eisenpentacarbonyls ($Fe(CO)_5$) nach der DEBYEschen Methode der „verdünnten Lösungen" mittels einer Schwebungsapparatur zu $\mu = 0{\cdot}81 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmt. Die Molekülstruktur wird diskutiert.

Anlässlich einer anderen Untersuchung, zu der wir Eisenpentacarbonyl als Ausgangssubstanz verwenden, haben wir Dielektrizitätskonstanten, Brechungsindices und Dichten dieses Stoffes sowie seiner Lösungen in Benzol bestimmt und hieraus das Dipolmoment berechnet. Die Untersuchung dieser Substanz erschien wünschenswert in Anbetracht der noch keineswegs ganz geklärten chemischen Konstitution.

Die Bestimmung des Dipolmoments erfolgte mittels der bekannten DEBYEschen Methode der verdünnten Lösungen[1]). Die Molekularpolarisationen (P_{12}) und die Elektronenpolarisationen (Molekularrefraktionen) (P_{12}^E) der Gemische wurden berechnet und hieraus unter der Annahme, dass das Lösungsmittel dipolfrei ist, die Einzelpolarisationen (P_1) bzw. Einzelrefraktionen (P_1^E) für das Eisenpentacarbonyl in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Die Differenz dieser auf die Konzentration Null extrapolierten Grössen ist die Orientierungspolarisation (P^0) des Eisenpentacarbonyls, aus der dann in der üblichen Weise mittels der bekannten Formel[2])

$$\mu = 0{\cdot}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{P^0 \cdot T}$$

das Dipolmoment μ berechnet wurde.

Streng genommen enthält die Grösse $P_1 - P_1^E = P^0$ noch die Atompolarisation P^A [„Ultrarotglied" nach K. L. WOLF[3])]. Eine Abschätzung

[1]) P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929. [2]) P. DEBYE, loc. cit. [3]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 56. 1929.

der Grösse dieses Gliedes war bisher nur in einigen Fällen möglich [vgl. z. B. STUART[1]), K. L. WOLF, loc. cit.]; im vorliegenden Falle musste hierauf verzichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einer Schwebungsapparatur, die eine Kompensation der Leitfähigkeit gestattet[2]), wie wir sie auch zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von binären Flüssigkeitsgemischen[3]) angewandt haben. Es hatte sich damals gezeigt, dass bei der Schwebungsmethode die Vernachlässigung der Leitfähigkeit auch bei Nichtelektrolyten merkliche Fehler verursachen kann. Der zu den Messungen benutzte Versuchskondensator war aus Feinsilber angefertigt; durch Vorversuche hatten wir uns überzeugt, dass Silber von Eisenpentacarbonyl nicht angegriffen wird. Bei den untersuchten Eisencarbonyl-Benzolgemischen hatte der Versuchskondensator eine etwas grössere Dämpfung als der Messkondensator, doch erwies sich der Dämpfungsunterschied über das ganze Konzentrationsintervall hin als konstant, so dass die Leitfähigkeit nicht kompensiert zu werden brauchte. Als Bezugssubstanz benutzten wir thiophenfreies Benzol (pro analysi von Merck), welches über Natrium getrocknet war. Die relative Genauigkeit der Messungen betrug 1‰; sie wurden bei einer Wellenlänge von 275 m durchgeführt.

Die Messung der Brechungsindices erfolgte in dem PULFRICHschen Refraktometer von Zeiss mit heizbarem Flüssigkeitsgefäss und heizbarem Prisma; es wurden die Linien C, D und F gemessen. Schwierigkeiten bereitet die Extrapolation der Brechungsindices für sichtbares Licht auf unendlich lange Wellen. Da diese in einwandfreier Weise wegen der eventuell vorhandenen ultraroten Absorptionsgebiete nicht durchzuführen ist, schlägt DEBYE (loc. cit.) vor, darauf zu verzichten. Der hierdurch entstehende Fehler ist prozentual um so grösser, je kleiner das Dipolmoment der betreffenden Substanz ist. Da wir beim Eisenpentacarbonyl ein kleines Moment erwarteten, haben wir doch versucht, die Brechungsindices für unendlich lange Wellen abzuschätzen. Einen sehr brauchbaren Weg hierzu haben vor einiger Zeit BERGMANN, ENGEL und SANDOR[4]) angegeben. Sie setzen

[1]) H. STUART, Z. Physik **51**, 490. 1928. [2]) Über die Apparatur vgl. W. GRAFFUNDER und R. WEBER, Ann. Physik (5) **9**, 887. 1931. Z. Physik **65**, 723. 1930. [3]) W. GRAFFUNDER und E. HEYMANN, Z. Physik **72**, 744. 1931. [4]) E. BERGMANN, L. ENGEL und S. SANDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930.

den Brechungsindex für unendlich lange Wellen des Lösungsmittels gleich der Wurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante, was bei einem dipolfreien Lösungsmittel berechtigt ist. Zu diesem Wert wurden die (positiven oder negativen) Differenzen der Brechungsindices der Lösungen des zu untersuchenden Stoffes gegen das Lösungsmittel hinzugezählt. So wurden eine Reihe von Brechungsindices (n') erhalten, die den Werten für unendlich lange Wellen wenigstens nahekommen. Das geschilderte Verfahren ist aber offenbar nur für verdünnte Lösungen einigermassen einwandfrei, da es voraussetzt, dass Lösungsmittel und Lösung die gleiche Dispersion besitzen. In dem untersuchten System Eisenpentacarbonyl—Benzol ist das zwar nicht der Fall, doch ist der hierdurch entstehende Fehler nicht sehr bedeutend. Neben den so gewonnenen Werten n' und den hieraus berechneten Molekularrefraktionen P'^{E}_{12} und P'^{E}_{1} haben wir auch die Brechungsindices für die C-Linie (n_c) und die hieraus berechneten Molekularrefraktionen P^{E}_{12} und P^{E}_{1} angegeben.

Die Dichten wurden in der üblichen Weise pyknometrisch bestimmt. Alle Messungen erfolgten bei 20·0°.

Das **Eisenpentacarbonyl** wurde uns in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür wir besonders Herrn Prof. A. MITTASCH unseren Dank aussprechen. Es wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum ($p = 0·1$ mm Hg) im Dunkeln bei Zimmertemperatur in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage sehr langsam destilliert. Die Herstellung der Lösungen in Benzol erfolgte bei gelbem Licht; die Lösungen wurden sofort nach der Herstellung gemessen.

Das so erhaltene reine Eisenpentacarbonyl war im flüssigen Zustand intensiv gelb gefärbt, im festen nahezu vollkommen farblos. Die Dichte betrug $d_4^{20} = 1·4606$, die Brechungsindices waren $n_C^{20} = 1·5907$, $n_D^{20} = 1·5176$, $n_F^{20} = 1·5380$, was mit den in der Literatur angegebenen Werten gut übereinstimmt. Die Dielektrizitätskonstante war $\varepsilon_{20} = 2·602$, also merklich grösser, als das Quadrat des Brechungsindex.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Es bedeuten f_1 und f_2 die Molenbrüche des Eisenpentacarbonyls und des Benzols, M_1 und M_2 deren Molekulargewichte, ε die Dielektrizitätskonstanten, d die Dichten, $P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d}$ die Molekularpolarisationen der Gemische und P_1 die Einzelpolarisationen des Eisenpentacarbonyls. n_F, n_D und n_C sind die refraktometrisch beobachteten,

n' die nach der oben angegebenen Methode bestimmten Brechungsindices für unendlich lange Wellen, P_{12}^E und P_1^E sind die Elektronenpolarisationen für die C-Linie, $P_{12}'^E$ und $P_1'^E$ die entsprechenden Grössen für unendlich lange Wellen.

Tabelle 1.

f_1	f_2	ε	d	$M_1 f_1 + M_2 f_2$	P_{12}	P_1	
0·0000	1·0000	2·292	0·8790	78·00	26·71	—	$P_1^\infty = 53·0$ ↑
0·0201	0·9799	2·305	0·8950	80·367	27·23	52·7	
0·0407	0·9593	2·317	0·9100	82·796	27·75	52·3	
0·0835	0·9165	2·331	0·9401	87·832	28·71	50·7	
0·1835	0·8165	2·368	1·0125	99·615	30·82	49·1	
0·4048	0·5952	2·437	1·1580	125·695	35·16	47·5	
1·0000	0·0000	2·602	1·4606	195·84	46·67	46·67	

Tabelle 2.

f_1	f_2	n_F	n_D	n_C	n'	d	P_{12}^E	$P_{12}'^E$	P_1^E	$P_1'^E$	
0·0000	1·0000	1·5129	1·50118	1·49638	1·5139	0·8790	25·94	26·71			
0·0133	0·9867	1·5121	1·50014	1·49535	1·5129	0·8900	26·09	26·87	37·6	39·0	$P_1'^E = 39·0$
0·0269	0·9731	1·5115	1·49938	1·49463	1·5122	0·9002	26·25	27·04	37·9	39·2	
0·0547	0·9453	1·5107	1·49835	1·49335	1·5109	0·9220	26·58	27·37	37·8	38·8	
0·1115	0·8885	1·5094	1·49646	1·49136	1·5089	0·9650	27·36	28·16	38·4	39·5	
0·2942	0·7058	1·5098	1·49541	1·48984	1·5073	1·0856	29·31	30·20	37·5	38·3	
1·0000	0·0000	1·5380	1·51745	1·50970	—	1·4606	40·08	—	40·08		

Die Extrapolation der Molekularpolarisation (P_1) des Eisenpentacarbonyls auf unendliche Verdünnung ergibt den Wert $P_1 = 53$ cm³. Die Elektronenpolarisation ist in dem untersuchten Konzentrationsintervall ziemlich konstant $P_1'^E = 39$ cm³, woraus sich eine Orientierungspolarisation $P_0 = 14$ cm³ ergibt. Hieraus errechnet sich das Dipolmoment zu

$$\mu = 0·81 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Legt man für die Elektronenpolarisation nicht die Brechungsindices für unendlich lange Wellen, sondern diejenigen für die C-Linie zugrunde, so wird das Dipolmoment um 5% höher. Würde man dagegen von der Orientierungspolarisation eine Korrektur für die Atompolarisation in Höhe von 10% der Gesamtpolarisation (siehe oben) abziehen, so würde man zu einem um 5% kleineren Dipolmoment gelangen.

Bergmann und Engel[1]) geben in einer während der Durchführung unserer Messungen erschienenen Untersuchung über Dipol-

[1]) E. Bergmann und L. Engel, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 232. 1931.

momente anorganischer Halogenide auch eine kurze Versuchsreihe für Eisenpentacarbonyl an; sie finden $\mu = 0{\cdot}64 \cdot 10^{-18}$. Die Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass wir einmal die Dielektrizitätskonstanten bis zu grösseren Verdünnungen herunter gemessen haben, wodurch unsere Extrapolation auf unendliche Verdünnung andere, wahrscheinlich etwas sicherere Werte ergibt. Weiterhin finden wir einen anderen Verlauf der n'-Kurve als BERGMANN und ENGEL. Unsere Brechungsindices gehen durch ein stark ausgeprägtes Minimum; die daraus errechneten Elektronenpolarisationen ($P_1'^E$) sind innerhalb des Konzentrationsintervalls zwischen 1 und 30 % praktisch konstant, was mit der Theorie (Additivität der Molrefraktionen in Gemischen) in Einklang steht.

Diskussion.

Die Molekularpolarisation des Eisenpentacarbonyls (P_1) nimmt mit zunehmender Konzentration in Benzol etwas ab. Die hieraus errechnete Orientierungspolarisation (P^0) beträgt daher im reinen Carbonyl nur noch etwa 6 bis 7 cm³ gegen 14 cm³ in verdünnter Lösung. Man hat hiernach anzunehmen, dass im reinen Carbonyl eine mässige Assoziation unter Schwächung der Dipole stattfindet. In gutem Einklang hiermit steht, dass die aus der Verdampfungswärme am Siedepunkt $\lambda = 8900$ cal [TRAUTZ und BADSTÜBNER[1])] berechnete TROUTONsche Konstante $K = 23{\cdot}9$ etwas zu hoch ist; nichtassoziierte Flüssigkeiten, die bei dieser Temperatur sieden, liefern Konstanten von 21 bis 22.

Was die chemische Konstitution des Eisenpentacarbonyls anbetrifft, so brauchen die älteren Anschauungen, welche einen Sechserring aus fünf CO-Gruppen und einem Eisenatom annahmen, nur erwähnt zu werden. Es ist zweifellos, dass dieses Bild, welches wohl hauptsächlich dem Bedürfnis entsprang, eine Formel zu finden, bei der die Atome durch Hauptvalenzen verkettet sind, nicht dem chemischen Verhalten (Ersetzbarkeit von CO durch Äthylendiamin und Pyridin) gerecht wird. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die fünf Carbonylgruppen koordinativ gebunden [HIEBER[2])] um das Eisenatom als Zentralatom herum gelagert sind. Die Annahme einer zentralen Stellung des Eisenatoms ist wohl zuerst von LANGMUIR[3]) gemacht worden. Fraglich

[1]) M. TRAUTZ und W. BADSTÜBNER, Z. Elektrochem. **35**, 800. 1929. [2]) W. HIEBER, Naturw. **18**, 13. 1930. W. HIEBER und H. SONNEKALB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 558. 1928. [3]) J. LANGMUIR, Science (2) **54**, 65. 1921.

bleibt hierbei nur, ob die Carbonylgruppen in einer Fläche liegen oder nicht. Im ersteren Falle wäre eine symmetrische Lage um das Eisenatom herum denkbar; diese würde zum Dipolmoment Null führen. Im zweiten (wahrscheinlicheren) Falle dagegen, wenn die fünf Carbonylgruppen im Raum um das Eisenatom herum gelagert sind, ist eine symmetrische Anordnung nicht möglich, und es müsste mindestens einer CO-Gruppe eine gesonderte Stellung, etwa an der Spitze einer vierseitigen Pyramide zukommen [1]. Für diese Anordnung ist der Befund, dass das Eisencarbonyl ein Dipolmoment besitzt, eine wichtige Stütze. Sie steht auch im Einklang mit dem chemischen Verhalten des Eisenpentacarbonyls, z. B. der leichten Substituierbarkeit einer CO-Gruppe durch zwei Chloratome [Hieber und Bader [2]] und mit der schon von Freundlich und Malchow [3]) angenommenen Strukturformel $Fe(CO)_4CO$.

[1]) Auch L. Pauling (J. Am. chem. Soc. **53**, 1367. 1931) zieht aus wellenmechanischen Überlegungen den Schluss, dass eine CO-Gruppe anders gebunden ist als die anderen; hierauf haben bereits Bergmann und Engel (loc. cit.) hingewiesen. [2]) W. Hieber und Bader, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1717. 1928. [3]) H. Freundlich und Malchow, Z. anorg. Ch. **141**, 317. 1924.

Plastizierung und ihre Gesetzmässigkeit.

Von

Otto Manfred.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 31.)

Unter Hinweis auf in der physikalisch-chemischen Literatur vorfindliche Ergebnisse wird die Allgemeingültigkeit einer Plastizierungsgesetzmässigkeit aufgezeigt.

Die „Plastizierung", jene Arbeit (Arbeitsvorgang), die einen festen Stoff durch Dauerdeformation über die Elastizitätsgrenze hinaus in das Gebiet des Fliessens, der plastischen Deformation führt, hat in rein wissenschaftlicher Hinsicht erst in neuerer Zeit jene Beachtung gefunden, die ihr aus praktischen Gründen seitens der — zunächst metallurgischen — Technik schon lange vorher entgegengebracht wurde. Die verhältnismässig durchsichtigere Physik der Metalle, vor allem aber die überragende Bedeutung, welche diese Körpergruppe für Wissenschaft und Technik besitzt, liess die Tatsache, dass mit der Dauerdeformation neben Änderung mancher physikalischer Eigenschaften, die ausserdem durch chemische Zusätze innerhalb weiterer Grenzen beeinflusst werden können, im besonderen noch eine Verfestigung einhergeht, bei Metallen schon frühzeitig erkennen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse zeitigten aber auch die in dieser Richtung erst in den letzten Jahren geführten Untersuchungen an einer Reihe weiterer Stoffgruppen, teils polykristalliner, teils kolloider Natur (Kautschuk, plastische Massen aus Proteinen, Zellstoff, Celluloid, Viscose, Papier, Kunstharze, anorganische plastische Massen usw.). Trotzdem nun die Vermutung nahe liegt, dass es sich bei der Verfestigung — mögen ihre Ursachen auch innerhalb der einzelnen Stoffklassen verschieden sein — phänomenologisch um eine allgemeine Gesetzmässigkeit der festen Materie handelt, ist es bisher nicht gelungen, an Hand von vorhandenen experimentellen Daten einen lückenlosen Nachweis von der tatsächlichen Existenz einer solchen Gesetzmässigkeit zu führen. O. Manfred hat zwar unter Heranziehung eines umfangreichen Beobachtungsmaterials in einer Anzahl

von Arbeiten[1]) versucht, auf einen allgemeinen funktionellen Zusammenhang zwischen Plastizierungsgrad und physikalischen Eigenschaften aufmerksam zu machen, und im besonderen zu zeigen, dass jede Plastizierung, sofern sie zu einer Vergütung von physikalischen Eigenschaften führen soll, eine geeignete Form der Reckung[2]) in sich schliessen muss. Doch schien sich gerade die wichtige Gruppe der Gläser insofern nur schlecht der allgemeinen Gesetzmässigkeit einzuordnen, als sich bei allen untersuchten Glasproben im Gegensatz zu sämtlichen übrigen Stoffen der Einfluss der Reckung bloss in sehr verschleierter Form zu erkennen gab[3]). Möglicherweise hängt dies mit dem Umstand zusammen, dass die einschlägigen Untersuchungen am fertigen technischen Material durchgeführt wurden, an welchem die Reinheit der Erscheinung durch innere Spannungen oder sonstige unkontrollierbare Faktoren verdeckt war.

In einer Untersuchung zur Frage der Plastizität stellt M. Polanyi[4]) hinsichtlich der Verformung sogar fest: „Was die Verfestigung anlangt, so wäre eine solche bei homogenen Körpern, die sich rein thermisch verformen, nicht zu erwarten. Tatsächlich fehlt auch bei den bisherigen Beobachtungen an Gläsern eine solche Erscheinung."

Erst in neuester Zeit findet sich in der Literatur eine mit viel Sorgfalt und Aufwand umfangreichen Versuchsmaterials durchgeführte Arbeit von O. Reinkober[5]), die zwar mit anderer Zielgebung — Ableitung einer quantitativen Beziehung zwischen Dicke von Glasfäden und deren Zerreissfestigkeit — bezüglich ihrer experimentellen Ergebnisse mit Rücksicht auf den Erzeugungsvorgang der Fäden als Nachweis der oben erwähnten Gesetzmässigkeit auch für Gläser gelten kann. Zur Untersuchung gelangten eine sehr grosse Zahl von Quarz- und Glasfäden, wobei als Ausgangsmaterial sowohl Quarzglasstücke verschiedener Herkunft als auch kristalliner Quarz benutzt wurde. Die Herstellung der Fäden erfolgte nach dem bekannten Verfahren

[1]) O. Manfred, Plastische Massen, S. 520, Anm. 2 in: R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Dortselbst nähere Literaturangaben. [2]) Der Begriff „Recken" ist hier wie im folgenden in seiner weitesten Bedeutung verstanden, nämlich im Sinne einer vorzugsweise nach einer Richtung stattfindenden Beanspruchung, demzufolge gehören Strecken, Walzen, Spritzen, wie auch das Giessen, unter den Begriff „Recken". Vgl. diesbezüglich auch H. Feuchter, Kautschuk **4**, 8. 1928. [3]) O. Manfred und J. Obrist, Z. angew. Ch. **41**, 971, 974. 1928. [4]) M. Polanyi und E. Schmid, Naturw. **17**, 303, Anm. 3. 1929. [5]) O. Reinkober, Physikal. Z. **32**, 243. 1931.

durch Ausziehen (also durch Recken) im Knallgasgebläse. Die Messung der Zerreissfestigkeit in Abhängigkeit vom Reckgrad, als dessen Mass der gewonnene Fadendurchmesser betrachtet werden kann, ergab für einige Durchmesser die in der vorerwähnten Arbeit (Reinkober) zusammengestellten Werte.

Diese Zahlen, im Schaubild Fig. 1 eingetragen, zeigen ein überraschend hohes Ansteigen der Festigkeitswerte mit zunehmendem Reckgrad, namentlich also in den Bereichen der kleineren Durchmesser,

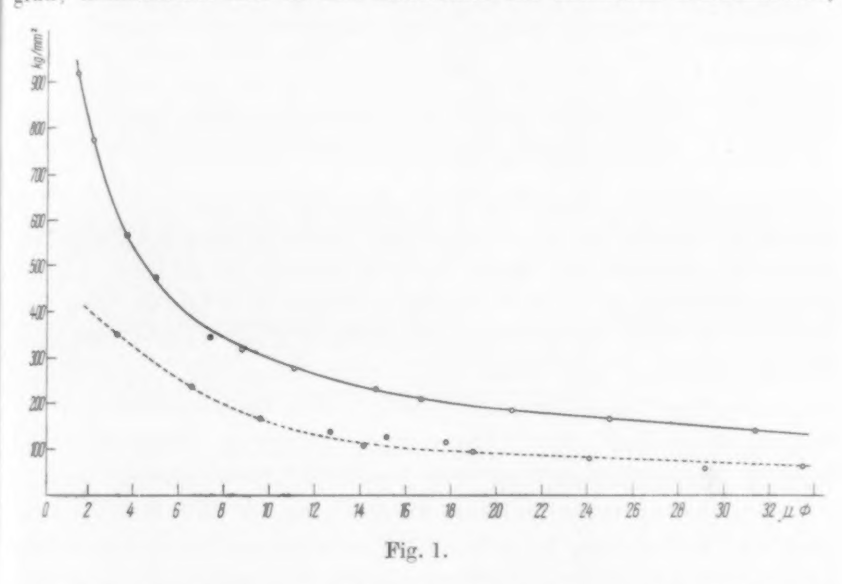


Fig. 1.

wobei irgendein Einfluss der Natur des Ausgangsmaterials oder der Temperatur der Gebläseflamme nicht festgestellt werden konnte.

Ganz ähnliche Zusammenhänge finden sich bei Glasfäden, die in der Bunsenflamme mit der Hand ausgezogen wurden, und im wesentlichen die bereits von B. A. Griffith[1]) erhaltenen Werte ergaben, welche sich im Schaubild Fig. 1 als gestrichelte Kurve darstellen.

Die Zusammenstellung in Tabelle 1 enthält eine Auswahl von typischen Vertretern der verschiedensten Stoffgruppen mit den zugehörigen, in abgerundeten Zahlen angegebenen Werten der prozentualen Verfestigung, die einen interessanten Vergleich der Grössenordnungen der Verfestigung der einzelnen Materialien gestatten.

[1]) B. A. Griffith, Phil. Trans. **221**, 164, 181. 1921.

Tabelle 1.

Kupfer[1] . . .	95%	(nach dem Walzen von 4 mm auf 0'17 mm).
Flusseisen[2] .	130%	(„ „ Kaltziehen).
Kautschuk[3] .	400%	(in der Walzrichtung gegenüber der dazu senkrechten Richtung).
Balata[3]. . . .	100%	(„ „ „ „ „ „ „ „).
Kaseingelfell[3]	25%	(„ „ „ „ „ „ „ „).
Viscosefilm[4].	60%	(nach dem Strecken).
Kunstseidefaden[4] . . .	15%	(„ „ „).
Nitrocellulosefilm[4]. . . .	50%	(„ „ „).
Gelatine[5] . .	100%	(„ „ „).
Kunstharz[6] .	400%	(in dem Mittelteil eines Giessblocks gegenüber den Endpartien).
Kaolin[7] . . .	100%	(bei **gegossener** Probe, gegenüber bloss **geformter** Probe).

Durch die angeführten Versuchsergebnisse von rein thermisch verformbaren Stoffen ist also — zusammen mit den oben erwähnten Befunden an grossen Körperklassen sowohl kristalliner als auch „kolloidplastischer“ Natur — der lückenlose Nachweis erbracht, dass ausnahmslos bei allen Stoffgruppen ohne Rücksicht auf ihren strukturellen Aufbau Reckung und Verfestigung bzw. Vergütung physikalischer Eigenschaften[8]) einander parallel gehen. Wie die numerischen Werte zeigen, kann dabei der Betrag der Verfestigung, insbesondere bei höheren Reckgraden, auf mehrere hundert Prozent ansteigen.

Diese rein tatsachenmässige Feststellung der zwischen Plastizierung und Verfestigung herrschenden Symbasie rechtfertigt es, dieselbe im Rahmen des Plastizierungsvorgangs geradezu als Plastizierungs-

---

[1]) O. Baur und G. Sachs, Mitt. Mat.-Prüf.-Amt u. Kaiser Wilhelm-Institut f. Metallforsch., Sonderheft **3**, 28. 1928. [2]) P. Goerens, Ferrum **10**, 65. 1912. [3]) W. de Visser, Kalander- und Schrumpfeffekt von unvulkanisiertem Kautschuk, Diss., Technische Hochschule Delft 1925. — Zu gleicher Zeit konnten ähnliche Werte von O. Manfred an formolisierten („gehärteten“) Proteinmassen ermittelt werden. [4]) R. O. Herzog und H. Selle, Koll. Z. **35**, 199. 1924. [5]) M. Bergmann und B. Jacobi, Koll. Z. **49**, 46. 1929. [6]) O. Manfred, Caoutchouc et Gutta-Percha **24**, 13, 702. 1927. [7]) H. Kohl, Ber. Dtsch. keram. Ges. **7**, 19. 1926. Feuerfest **2**, 53. 1926. [8]) So z. B. konnte O. Reinkober beim Untersuchen der Elastizitätseigenschaften dünner Quarzfäden ähnliche Beziehungen wie bei der Zerreissfestigkeit ermitteln. Die Arbeit ist in der Physikal. Z. im Druck. Bei einer Anzahl anderer Stoffe ist von O. Manfred schon früher gezeigt worden (vgl. die vorgenannte Lit.), dass die Plastizierung (als technologisches Vergütungsphänomen gesehen) über die Festigkeit hinausführt, bei vielen Stoffen kurzum die gesamten physikalischen Eigenschaften erfasst.

gesetz anzusprechen. Denn Plastizierung umfasst unter allen Umständen einen Reckvorgang im weitesten Sinne des Wortes, sei es in Form von Zug oder Druck, sei es sonst eines Vorgangs, der strömungsartige Verschiebung der Teilchen eines Stoffes, und seien es selbst die Atome im Gitter, bewirkt. Freilich handelt es sich hier zur Zeit noch nicht um eine Gesetzmässigkeit im Sinne einer genauen Vorausberechenbarkeit von physikalischen Eigenschaften, kann es vorläufig übrigens auch nicht sein, solange die Ursache, und vor allem der Mechanismus der Verfestigung ungeklärt sind, doch ist es eine Gesetzmässigkeit ihrer Phänomenologie nach.

Zusammenfassend lässt sich also die Plastizierungsgesetzmässigkeit ganz allgemein folgendermassen formulieren: Zwischen Plastizierungsgrad und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes besteht ein funktioneller Zusammenhang von der Art, dass mit steigendem Plastizierungsgrad die physikalischen Qualitäten jedes Stoffes unabhängig von seinem strukturellen Aufbau im Sinne einer Vergütung ansteigen. Schon der Allgemeinheit dieser Regel wegen, deren Erkenntnis eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften der Stoffe in gewisser Richtung ermöglicht, darf der Plastizierungsvorgang mehr noch als bisher wissenschaftliches Interesse beanspruchen[1]).

[1]) Vgl. diesbezüglich auch K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 159. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.